特 別 研 究 報 告

題　　目

薄膜多結晶酸化亜鉛の

ガラス基板上における成長初期過程とその物性

指 導 教 員

山本 哲也 教授

報 告 者

池田 圭吾

平成 18 年　 2 月　17 日

高知工科大学 電子・光システム工学コース

目次

第１章　序論・・・

3.4.3　長時間運転の際の蒸着材料の供給機構・・・・・・・・・・・29
3.4.4　大面積用製膜装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
3.5 製膜方法と抵抗率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
3.6 製膜方法と基板温度・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
3.6.1　薄膜形成における基板・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
3.6.2　基板温度・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
3.7 走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy：SPM）・・・・・・34
3.7.1　走査型トンネル顕微鏡・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
3.7.2　原子間力顕微鏡・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
3.7.2.1 AFM の測定方式・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3.7.2.1.1　STM 方式・・・・・・・・・・・・・・・36
3.7.2.1.2　レーザー干渉方式・・・・・・・・・・37
3.7.2.1.3　光テコ方式・・・・・・・・・・・・・38
3.7.2.2 AFM の動作領域・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
3.7.2.3 測定モード・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
3.7.2.3.1　接触モード・・・・・・・・・・・・・41
3.7.2.3.2　タッピングモード・・・・・・・・・41
3.7.2.3.3　非接触モード・・・・・・・・・・・42
3.8 研究方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
3.8.1　製膜方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
3.8.2　評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
3.8.2.1 膜厚測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
3.8.2.2 Hall 効果測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.8.2.3 AFM 測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.8.2.4 XRD 測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.8.2.4.1　Out of plane 回折測定・・・・・・・・47
3.8.2.4.2　In-plane 回折測定・・・・・・・・・・48
3.8.3　製膜条件・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
3.8.4　ガラス基板・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50

第４章　研究結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.1 無添加酸化亜鉛の酸素流量依存性・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.2 電気的特性の膜厚依存性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
4.2.1　膜厚約 300 nm 以下での膜厚依存性・・・・・・・・・52
4.2.2　膜厚約 100 nm 以下での膜厚依存性・・・・・・・・・・53
4.2.3　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54

4.3 AFM 測定結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
4.3.1 AFM 測定による表面形状と表面粗さ・・・・・・・・・・54
4.3.2 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
4.4 XRD 測定結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
4.4.1 多結晶酸化亜鉛薄膜の結晶配向性・・・・・・・・・・・57
4.4.2 格子定数の膜厚依存性・・・・・・・・・・・・・・・・58
4.4.3 結晶子サイズの膜厚依存性・・・・・・・・・・・・・59
4.4.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60

第5章 研究のまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61

参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62

付録・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65

第１章　序論

1.1　研究の背景

近年、液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display: LCD）やプラズマディスプレイ（Plasma Display Panel: PDP）、さらに有機EL（Electro Luminescence）素子等は急速な進歩を遂げ、LCDとPDPにおいては大画面化が進み 60 インチ以上の商品が存在する。LCDやPDPのような薄型の大画面ディスプレイはCRT（Cathode Ray Tube）に比べ省スペースで設置に自由度があり、また、近年の価格の低下も伴って広く一般家庭に浸透しつつある。今後は、地上波デジタル放送への移行に伴い、買い換えによる薄型ディスプレイの更なる普及が考えられる。また、携帯電話に使用されるLCDは高精細化、大画面化が進んでいる上、携帯ゲーム端末や、ここ１～２年で急速な普及を見せている小型mp3 プレイヤー端末などにもLCDが搭載され普及している。最近では、画面サイズの小型の物を搭載する場合や、文字のみの表示などのように用途を絞り有機EL素子を使用した商品も出始めている。このように、次世代ディスプレイは多種多様に用いられ今後も更なる需要が考えられる。経済産業省によるディスプレイ市場の予測は、2000 年に 5.1 兆円であったものが、2010 年には 11.9 兆円にまで拡大するとしている。そのうち透明導電膜を使用しているディスプレイとしては 2010 年には、LCDは 2.7 兆円から 4.4 兆円に（予想の中間値を採用、以下同様）、PDPは 0.1 兆円から 0.4 兆円に、有機ELは技術が確立されることを見越して 4.1 兆円に拡大すると見込まれている(表 1.1)[1)]。

LCD、PDP、有機 EL 素子に共通して透明導電膜が駆動させるために電極として使用される。透明導電膜とは、電気導電性が高く（比抵抗が 1×10^{-3} Ωcm 以下）、可視光領域（380 ~ 780 nm）で透過率 80%以上という性質を満たす薄膜のことをいう。高い電気導電性の発現には、電荷を運ぶキャリアが充分にあり（キャリア濃度が高い）、これらのキャリアが充分に動きやすい（キャリアの移動度が大きい）ことが必要である。エネルギーバンドギャップが 3.2 eV 以上の半導体では電子のバンド間遷移による光吸収は 350 ~ 400 nm 以上のエネルギーの紫外光領域で生じ、可視光領域では生じないため透明である。このようにして透明導電膜材料としては、表 1.2 に示すように金属系、酸化物半導体系を主として様々な材料が開発されてきた。

歴史的には　Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Cr　などの金属を 3 ~ 15 nm 程度の薄い膜厚に製膜することにより、ある程度の可視光透過性を持たせた透明導電膜として使用されていた。これらの金属膜は耐久性の向上のために透明の誘電体薄膜で挟み込むように積層して使用されたりもしたが、金属薄膜は吸収が大きく、しかも硬度が低く安定性が悪い

などの本質的な問題点があった。現在広く用いられている酸化物系透明導電膜では、化学量論組成から少し還元側にずれることによる酸素空孔などの真性欠陥がドナー順位を形成

表 1.1：2010 年における用途別・技術別の需要シェア予測

経済産業省, 2001 年, 技術調査レポート第 1 号[2]より

用途 / ディスプレイ	携帯端末など ・携帯電話 ・PDA ・AV機器パネル (ビデオカメラ等)		TV ・家庭用テレビ				パソコンモニター ・デスクトップPC用モニター ・ノートPC用ディスプレイ				車載パネル ・車内パネル ・カーナビ ・車載AV機器パネル		総需要 (兆円)	
			小・中型 (<30インチ)		大型 (30インチ<)		ノートPC		デスクトップ				2000年	2010年
用途別の需要の規模予測(2000年～2010年)														
需要規模 (兆円)	2000	2010												
	1.0	2.0	1.2	2.5	0.3	1.5	1.1	2.2	1.5	3.4	0.1	0.3	5.1	11.9
用途別・技術別の需要のシェア予測(2000年～2010年)														
ブラウン管(CRT)	―	―	◎→	○	○	－	－	－	◎→	△	－	－	2.3	1.1～2.0
液晶(LCD)	◎→	○	△→	○	－	△	◎	－	○→	○	◎→	○	2.7	2.8～6.0
プラズマ・ディスプレイ(PDP)	―	－	－	－	○→	○	－	－	－	－	－	－	0.1	0.2～0.6
有機EL	△→	◎	－	○	－	△ (注1)	－	◎	－	○	－	◎	－	2.5～5.7
フィールド・エミッション・ディスプレイ (FED)	―	―	－	△	－	◎	－	－	－	△	－	○	－	0.5～2.4

注 1： 有機 EL の発光効率が飛躍的に向上し、パッシブ駆動や有機半導体駆動の大型画面が実現した場合には○。

注 2：液晶と有機 EL とは、約 7.1 ~ 9.9 兆円（2010 年）の市場で激しく競合するが、有機 EL の性能向上の度合いにより、将来のシェアは大きく変わりうる。

注 3：PDP と FED を合わせた需要は約 0.9 ~ 2.7 兆円（2010 年）である。

「城戸淳二：有機ELのすべて　日本実業出版社　p15」を参考に作成[2]

種類	薄膜材料
金属薄膜	Au , Ag , Pt , Cu , Rh , Pd , Al , Cr
酸化物半導体薄膜	In_2O_3, SnO_2, ZnO, CdO, TiO_2, $Cd\,In_2O_4$, Cd_2SnO_2, Zn_2SnO_4, In_2O_3-ZnO系
スピネル形化合物	$MgInO_4$, $CaGaO_4$
導電性窒化物薄膜	TiN , ZrN , HfN
導電性ホウ化物薄膜	LaB_6
その他	導電性高分子

表 1.2： 代表的な透明導電体材料

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p80」より作成[3]

し、キャリア濃度が 10^{18}~10^{19} cm^{-3} 程度まで達する。キャリア濃度が 10^{18} cm^{-3} よりも増えるとフェルミ準位が伝導帯に達し、縮退と呼ばれる状態になる。伝導帯に伝導電子が存在していることから、金属に近い状態といえる。一般に酸化物系透明導電膜は比抵抗が 10^{-1}~10^{-3} Ωcm と低い n 型の縮退半導体である。ある程度充分な伝導性を有する代表的な酸化物系透明導電膜としては、In_2O_3、SnO_2、ZnO、CdO、$CdIn_2O_4$、Cd_2SnO_4、Zn_2SnO_4、In_2O_3-ZnO 系などが報告されている。さらに In2O3 には Sn、SnO2 には、Sb、F、ZnO には In、Ga、Al などをドーパントとして添加することによってキャリア濃度を 10^{20}~10^{21} cm^{-3} に増加させ、比抵抗を 10^{-3}~10^{-4} Ωcm 程度まで低下させることも可能である。これらの不純物ドーパントは、例えば Al をドープした ZnO 薄膜の場合では Zn^{2+} サイトに Al^{3+} が置換型固溶することにより 1 原子当たり 1 個のキャリアを放出することができる。ただし現実には全てのドーパントが置換型固溶するわけではなく、結晶粒内で格子間原子として存在したり中性の散乱中心を形成したり、あるいは結晶粒界や表面に偏析したりする場合があるので、いかに有効にドーパントを置換型固溶させドーピング効率を向上させるかが、より低比抵抗の透明導電膜を作製するための非常に重要な要素となる。

現在、液晶表示素子用の透明電極としては、Snをドープした In_2O_3（ITO: Indium Tin Oxide）薄膜が広く用いられている。ITO薄膜は数百nmの薄膜で 90% 以上の可視光透過率と 2×10^{-4} Ωcm以下の比抵抗を持ち、さらにウェットエッチングにより電極として加工する際の加工性が良いという利点も併せ持っている。しかし、ITOは還元雰囲気中（H^+ 存在下）での使用に対する耐性がやや劣るという欠点がある。また、Inは地殻埋蔵量の少ない希少金属であるため資源枯渇の問題を抱えている上、近年価格が上昇し続けている。そこで、環境を汚染することなく安価に実現可能な、ITO以外の透明導電膜の新規材料の発見とその製膜技術の確立が望まれている[4)]。

1.2 本研究の目的

資源の枯渇が叫ばれているインジウム（ In ）を用いた ITO に代わり地殻埋蔵量が比較的多く価格も安い亜鉛（ Zn ）を用いた ZnO 透明導電膜が期待されている。現在は、高性能な ZnO 薄膜が作製されており、実用化に向けた更なる低抵抗率化のための製膜方法を模索している段階である。ZnO 薄膜における製膜の初期過程は導電性と深い関わりがあると考えられるが、現在初期過程における物性の把握はなされていない。本研究の目的は、ドーピング時の抵抗率を10^{-5} Ωcm 台に向上させることを視野に入れた、無添加 ZnO と Ga 添加 ZnO の初期過程を明確にすることである。

1.3　インジウムに関する補足

インジウムは鉱床中の希産鉱物として産出することが多く、閃亜鉛鉱（Sphalerite, ZnS）をはじめとする硫化鉱物、あるいは錫石（Cassiterite, SnO_2）等の酸化鉱物からの副産物として抽出されている。インジウムの需要の種類としては、透明電極、ボンディング、化合物半導体、蛍光体、低融点合金、ベアリング、接点材料、歯科用合金などが挙げられる[5]。透明電極向けのターゲット用インジウムは純度 99.99 %以上のものが用いられる。

補足として、以下に、近年のインジウムの価格動向と需給動向についてまとめておく。

1.3.1　インジウムの価格動向

インジウムの価格は 2003 年 12 月頃から上昇し続けており、2005 年に入ってからは、供給不足に需給がひっ迫し、投機買いなどの結果、さらに価格が上昇している。2005 年 6 月の時点で、インジウム（99.97 %）の海外相場（英メタルブレティン誌：LMB）は、月平均 906 ~ 961 $/kg 、日鉱金属の発表しているインジウム（99.99%）地金の国内販売価格（建値）は、月平均 10.0 ~ 10.5 万円/kgとなっている[6]。

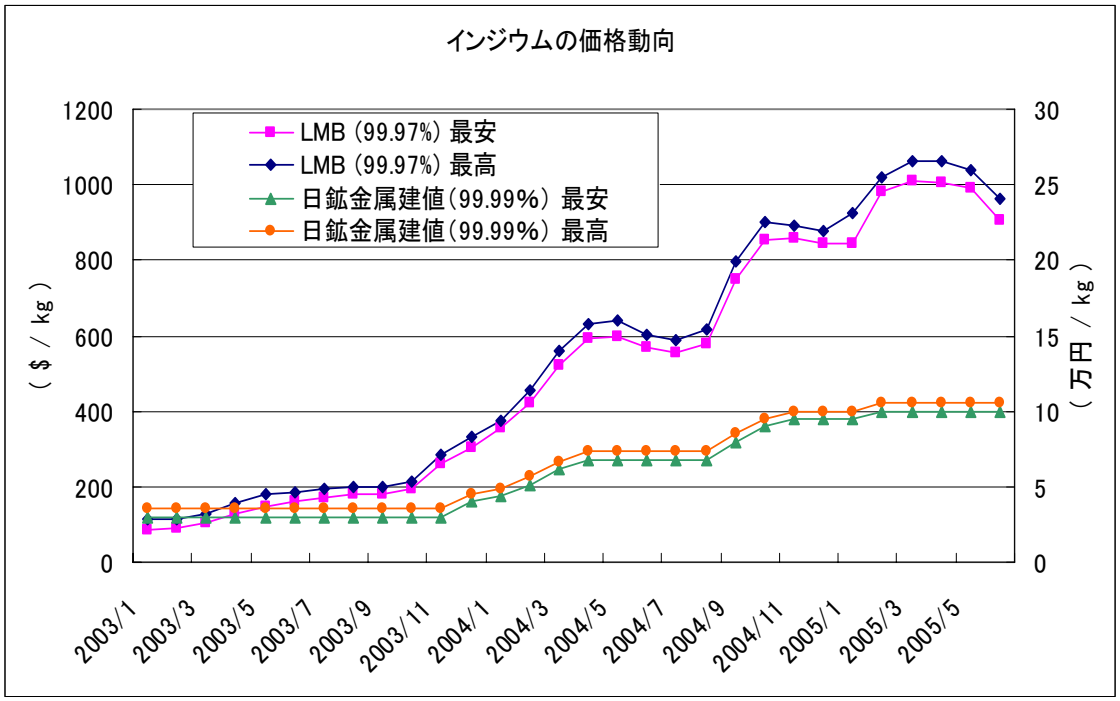


表 1.3：インジウムの価格動向[5)]

1.3.2　インジウムの需給動向[5)]

表 1.4 に日本国内のインジウムの需要の動向を示す。表 1.4 からも分かるようにインジウムの需要は急激に増加している。1995 年から 2004 年までの 9 年間で約 3 倍にまで需要が拡大し、2005 年の需要は 674 t にまで増加すると予測されている。インジウムの急激な需要増加にはLCD などのディスプレイ向け透明電極材料としての需要が大きく影響している。透明電極以外の需要は、ボンディングの需要が少し伸びているだけで、それ以外の需要についてはほぼ横ばい状態である。ボンディングとはスパッタリング時にターゲット本体を基板に接着する工程のことで、需要の伸びはディスプレイ向け ITO の需要増加に伴うものである。

表 1.4 では、1998 年と 2001 年に多少の落ち込みがある。1998 年に関しては、それまでLCDの主流はSTN（Super Twisted Nematic liquid crystal: STN = 超ねじれネマティック）だったが、STNに比べITOの消費量が 1/3 ~ 1/4 程度のTFT （Thin Film Transistor: TFT = 薄膜トランジスタ）のLCDがこのころから急激に普及したのが原因である[7)]。2001 に関しては、前年の輸入急増の反動と前年秋からのアメリカの景気減速の影響で、好調だったパソコン、携帯電話用LCDの成長がかげり始めたことが原因である。

多少の落ち込みはあるものの、インジウムの需要は右肩上がりで増加しているといえる。

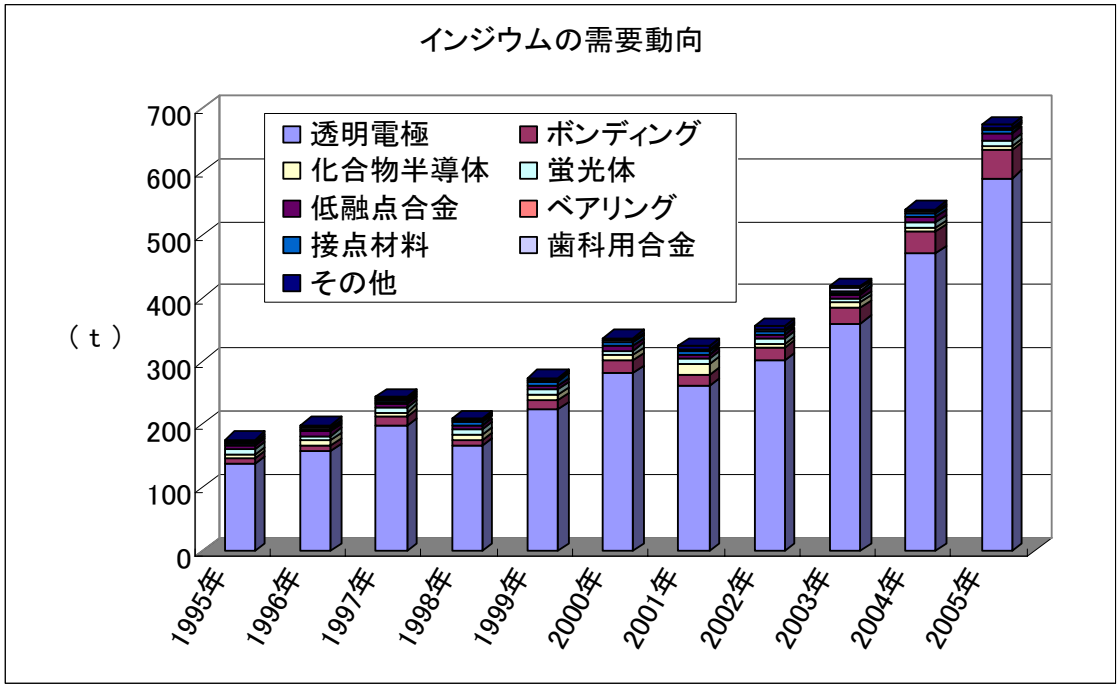


表 1.4：日本国内でのインジウムの需要動向[5)]

注）2005 年のデータは予測値

表 1.5 に日本国内におけるインジウムの供給動向について示す。現在インジウムの供給源としては、海外からの輸入、日本国内での生産、スクラップ ITO や化合物半導体などからのリサイクルの 3 つがあり、供給は輸入とリサイクルが大部分を占めている。インジウムの供給量も需要に伴い年々増加しており 1995 年から 2004 年までの 9 年間で約 3.8 倍に拡大している。2005 年は 720 t になると予測されている。現段階では供給が需要を上回っているが供給量に余裕があるわけではなく、今後はますます供給不足に陥ると考えられる。

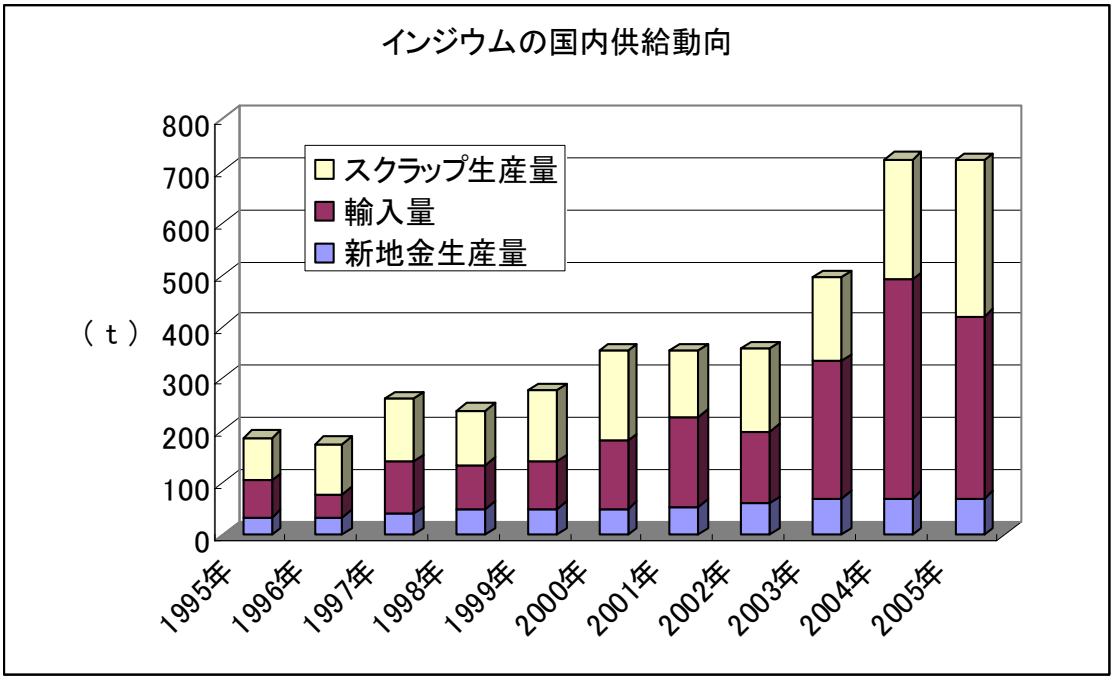


表 1.5：日本国内でのインジウムの供給動向[5)]

注）2005 年のデータは予測値

第2章　酸化亜鉛系薄膜に関するこれまでの研究

2.1　はじめに

本章では、本研究で扱う ZnO、ならびに Al、Ga を添加した ZnO（AZO, GZO）に関して、これまでの主な研究を説明する。最初にこの材料の結晶構造に関して明らかになっていることを解説し（2.2 節）、次に、透明でありながら導電性をもつ ZnO 系透明導電膜の特性発現機構を理解するために、電気特性や光学特性に関するこれまでの研究を解説する。（2.3 節）。

2.2　酸化亜鉛の結晶構造[3),4)]

ZnO は閃亜鉛鉱として産出し、ウルツ鉱型（六方晶系）構造を持ち、$P63mc$ の結晶群に属する（図 2.1）。この構造は、六方最密充填構造における単位格子の原子の位置に Zn 原子と O 原子とを重ねて置き、つぎにこの O を垂直方向に単位格子の稜の 3/8 だけ動かしたものとしてとらえることができる。一方の原子 4 個が作る四面体の中心に他方の原子 1 個が位置するような構造になっている。結合はイオン結晶と共有結合の中間の様式である。四面体の頂点に位置する原子と中心に位置する原子との距離は 0.1992 nm であり、これは 4 配位 Zn^{2+} のイオン半径 0.072 nm と 4 配位 O^{2-} のイオン半径 0.124 nm の和にほぼ等しいので、両イオンは接しているといえる。四面体の稜の長さは 0.3208 nm と両イオンの半径に比べてかなり大きいので、四面体頂点間に位置するイオン間の相互作用は無視できる。すなわち最近接 Zn-O 間の相互作用が基本的なバンド構造を作っている。4 配位 O は孤立電子対を持たないため、Zn 4s-O 2p 間の σ 結合が荷電子帯を形成し、その反結合が伝導帯を作る。格子定数は a = 0.3249 nm、c = 0.5207 nm で、c 軸方向に極性がある。ZnO は常温でウルツ鉱型構造（六方晶）を持つが、高圧化では食塩型（立方晶）となる。

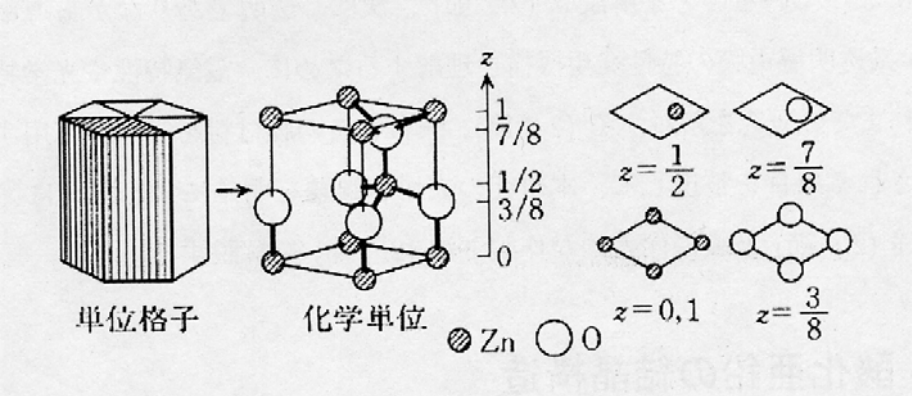


図 2.1: ZnOの結晶構造[4)]

2.3 酸化亜鉛の特性

2.3.1 電気特性[4),4)]

電気は物質中を電荷（または荷電粒子）が移動することで流れる。導電性を与える荷電粒子はキャリアと呼ばれ、電圧勾配の存在化ではキャリアは一定方向に移動する。この流れはドリフトとして知られており、その実質的な速度はドリフト速度と呼ばれる。ドリフト速度 v は電界 E に比例し、キャリアが移動する固体の性質に依存する。

$$v = \mu E \tag{2.1}$$

この比例定数 $\mu = \dfrac{e\tau}{m^*}$（τ :緩和時間，m^* : 有効質量）はキャリアの移動度と呼ばれる。移動度はキャリア自身とキャリアが移動する材料により決定される材料固有の性質である。比抵抗（電気抵抗率） ρ は 1 キャリア当たり q の電荷を持つと仮定すると、オームの法則から

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \tag{2.2}$$

と表される。ここで n はキャリア密度を表す。すなわち、キャリアが電子である一般的な n 型半導体では、比抵抗はキャリア密度と移動度によって決定される。

ZnO は典型的な n 型半導体で、キャリア電子は ZnO の非化学量論組成比により、次式のいずれかによってもたらされる。

$$\mathrm{ZnO} \leftrightarrow [\mathrm{Zn}_i^{\cdot}] + e + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \uparrow \tag{2.3}$$

$$\mathrm{ZnO} \leftrightarrow [\mathrm{Vo}^{\cdot}] + e + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \uparrow \tag{2.4}$$

ここで、$[\mathrm{Zn}_i^{\cdot}]$ は 1 個の電子を解離した格子間 Zn イオン、$[\mathrm{Vo}^{\cdot}]$ は 1 個の電子を解離した O 空孔、e は電子である。$[\mathrm{Zn}_i^{\cdot}]$、$[\mathrm{Vo}^{\cdot}]$ は第 2 段の解離をし電子をもう 1 個生成させる

可能性があるが、酸素分圧と電気伝導率との関係から、解離は第 1 段でとどまっていると考えられている。

光吸収スペクトルの詳しい解析から ZnO 中の欠陥準位が図 2.2 のように求められた。伝導帯からの底から 0.2 eV の位置にドナー準位が存在している。ただし、これが格子間 Zn に基づくものか、O 空孔に基づくものかは決着がついているわけではない。いずれにしても Zn が過剰に存在することが n 型半導体の原因となっている。また、エネルギーバンドギャップ内の深い位置にも格子間 Zn や O 空孔に基づく準位が存在することが示されている。キャリア密度の制御を行うには、これらの欠陥の生成を抑制する必要がある。非化学量論性によって導入できるキャリアの最大量は、薄膜の場合について $5\times10^{20}\ \mathrm{cm}^{-3}$ 程度と見積もられている。

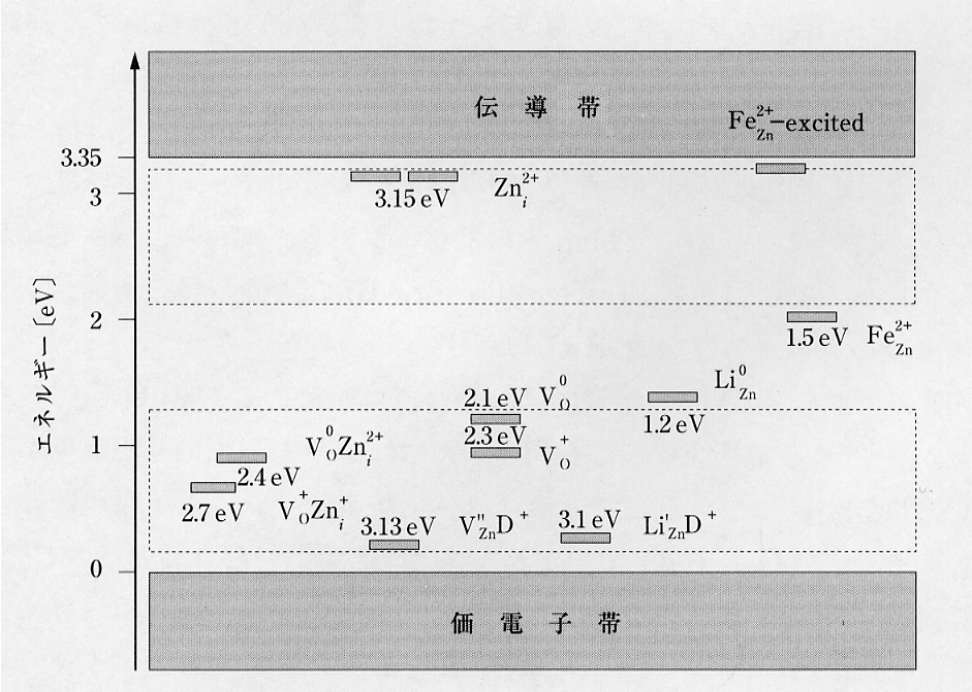


図 2.2：ZnO 結晶のバンドギャップ内に存在する欠陥順位

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p137」より[3)]

半導体中のキャリアの動きやすさをあらわす移動度を決定する因子として、キャリアの有効質量 m^* と散乱が挙げられる。伝導帯の底の k 空間における形状が放物線であると仮定すると m^* は n に対して定数となり、ZnO 系透明導電膜では $m^*=0.3m_e$ が広く用いられる。一般的な透明導電膜に関してキャリアの散乱機構は、イオン化不純物散乱、中性不純物散乱、格子振動による散乱（音響フォノン散乱）、転位による散乱、粒界散乱の 5 つが主要であると考えられている。

イオン化不純物散乱はイオン化したドナーやアクセプターによるキャリア散乱である。結晶中にイオン化した不純物が存在すると、その周辺には局所電場が誘起される。この電場によりキャリアはイオン化不純物とクーロン相互作用を行う。実存結晶中では自由キャリアがこのクーロンポテンシャルを遮蔽するため、イオン化不純物の影響はその近傍のキャリアだけに及ぶ。代表的なイオン化不純物散乱のモデルは BHD 理論（Brooks-Herring-Dingle theory）として提唱され、イオン化不純物散乱を考慮した縮退半導体の移動度 μ_I は Fermi-Dirac の分布関数を用いて以下のようにあらわされる。

$$\mu_I = \frac{24\pi^3(\varepsilon_0\varepsilon_r)^2\hbar^3 n}{e^3 m^{*2}\, \mathsf{g}(x) Z^2 n_I} \tag{2.5}$$

ここで ε_0 は真空中の誘電率、ε_r は用いている半導体の比誘電率、Z と n_I はそれぞれイオン化不純物の電荷と密度である。遮蔽関数 $\mathsf{g}(x)$ は以下のように与えられる。

$$\mathsf{g}(x) = \mathrm{In}\left(1+\frac{4}{x}\right) - \frac{1}{1+\frac{x}{4}} \tag{2.6}$$

ここで x は

$$x = \frac{e^2 m^*}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^2\sqrt{3\pi^5 n}} \tag{2.7}$$

である。この論理式によると、キャリア密度の増加により散乱は増えるものの、そのときの移動度の減少はおおよそキャリア密度の 1/3 乗に反比例する程度なので、比抵抗は単調に減少する。

中性不純物散乱は、中性散乱中心、すなわち格子点に入ることができなかったために電気的に中性のままでいる原子や製膜プロセス中に膜内に取り込まれた水、アルゴンなどのガス分子による散乱である。中性不純物散乱による移動度 μ_N は次のように与えられる。

$$\mu_N = \frac{m^* e^3}{20\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^3 n_N} \tag{2.8}$$

ここで μ_N は中性散乱中心密度を表す。中性散乱中心はキャリア密度には寄与せずに移動度の低下をもたらすため、低比抵抗化のためには最小限に抑えなければならない。実際には中性散乱密度を見積もることは困難なため、式の取り扱いは慎重に行うべきである。

格子振動による散乱（音響フォノン散乱）は格子点で熱振動している陽イオン、陰イオンによる散乱で、次のように表される。

$$\mu_{\mathrm{ac}} = \frac{e\hbar^4 \rho {u_1}^2 \sqrt{2^3 \pi}}{3{E_1}^2 \sqrt{m^{*5}} (kT)^3} \tag{2.9}$$

ここで ρ は結晶の密度、u_1 は結晶中の音、E_1 は変形エネルギー、k はボルツマン定数である。

次に転位による散乱であるが、例えば刃状転位では、転位線にダングリングボンドがあり、アクセプター中心が生じている。ここで n 型半導体における伝導電子がトラップされる。これにより転位線は負に帯電し、電子を散乱させ得る空間電荷が生じる。転位による散乱により移動度 μ_{disl} は次式のように表される。

$$\mu_{\mathrm{disl}} = \frac{30\varepsilon^2 d^2 \sqrt{2\pi (kT)^3}}{N_{\mathrm{disl}} e^3 f^2 \lambda_d \sqrt{m}} \tag{2.10}$$

ここで ε は結晶の誘電率、d はアクセプター中心（ダングリングボンド）と転位線の距離、f はアクセプター中心の占有率、N_{disl} は転位の密度、λ_d はデバイ遮蔽長である。

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{e^2 n}} \tag{2.11}$$

（2.9）式および（2.10）式から分かるように、格子振動による散乱および転位による散乱は温度依存性を持っている。

粒界散乱は多結晶半導体の結晶粒界におけるキャリアの散乱で、いくつかのモデルが提唱されている。基本モデルは Volger、Petritz によって提案され、Kazmerski、Orton と Powell、Seto がこれに改良を加えている。一般に多結晶半導体は、欠陥などによってキャリアを散乱させる多くの表面準位を持っている。これは粒界付近のバンドベンディングや境界物質の減少を生じさせる。このように境界領域はショットキーバリアで電気的に記述され、このポテンシャルバリアは、結晶粒から隣の結晶粒へのキャリアの通過を妨害する。これは次のように表すことができる。

$$Q_t = Nl_2 \tag{2.12}$$

ここで Q_t は粒界における欠陥状態密度で、N はドナーの密度、l_2 は空乏層の幅である。

$Q_t < NL$（L は粒径）を満たすような多結晶薄膜に対して、n はほぼ N に等しい。この場合、バリアの高さ E_B は

$$E_B = \frac{q^2 {Q_t}^2}{8\varepsilon N} \tag{2.13}$$

で与えられる。多結晶膜におけるとなりあう結晶粒間のキャリアの主な輸送メカニズムは、バリアを超える熱イオン放出と、バリアを横切るトンネル効果である。熱イオン放出による移動度は次式のように表される。

$$\mu_{g-th} = \frac{Lq^2}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \tag{2.14}$$

また、ポテンシャルバリアを高さ E_B、幅 l_2 の長方形と仮定すると、トンネル効果による移動度 μ_{g-tun} は

$$\mu_{g-tun} = \frac{Lq^2\sqrt{2m^* E_B}}{h^2 l_2 n} \exp\left(-\frac{4\pi l_2\sqrt{2m^* E_B}}{h}\right) \tag{2.15}$$

となる。この式は、μ_{g-tun} は粒径に比例し、温度に因らないことを意味している。

これまで述べてきたような散乱がある物質に対して複数ある場合は、μ は次式で与えられる。

$$\mu = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \cdots + \frac{1}{\mu_n} \tag{2.16}$$

この式から分かるように、実際にはそれぞれの散乱機構が同程度の寄与で競合しているわけでなく、薄膜全体の移動度はこれらのうちの最も小さいもので決まる。

ZnO 系透明導電膜では、電気的あるいは工学的に測定した移動度を比較することにより、結晶子サイズが小さい膜では粒界散乱が主な移動度の低下要因になり、結晶内の自由電子の平均自由行程よりも大きな結晶子サイズを持ちなおかつ高いキャリア密度（$n > 5\times10^{18}\,\mathrm{cm^{-3}}$）を持つような多結晶縮退半導体膜は、イオン化不純物散乱が支配的であることが報告されている。

2.3.2 光学特性[3),4)]

ZnO はエネルギーバンドギャップが 3.3 eV であるため、電子のバンド間遷移による光吸収は可視光領域（380 ~ 780 nm）よりも高いエネルギーで生じ、可視光領域での透過率は高い。2.3.1 節で述べたように、透明導電膜では高いキャリア密度が高い導電性を示す一因となっている。高密度のキャリアは伝導帯の底部を占有するが、本来のエネルギーバンドギャップのエネルギーの光で価電子帯から励起される電子は伝導帯底部の占有された状態には遷移できない。伝導帯の非占有状態への遷移にはより大きなエネルギーが必要となる。これは電子の光学遷移に本来のエネルギーバンドギャップより大きなエネルギーを必要とすることを意味しており、吸収端のエネルギーが高エネルギー側にシフトすることを示唆している （図 2.3)。この現象は Burstein-Moss シフトと呼ばれている。またキャリア

密度が一定の場合、伝導帯の曲率が大きくなるほど占有・非占有状態の境界は高エネルギーになり、吸収端シフトのキャリア密度依存性は顕著になる。したがって伝導帯の曲率が大きい物質、すなわち移動度の大きな物質ほど Burstein-Moss シフトが顕著に現れる。 またキャリア密度が$10^{20}\times10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$台の高密度状態では、伝導電子のプラズマ振動による光反射が近赤外から赤外領域において生じるためこの領域での反射率が高くなる。そしてキャリア密度の増加に伴い自由電子のプラズマ振動数が高エネルギー側へシフトし、近赤外領域から可視光領域に近づいていく。このため可視光領域での透過率を確保するためにはキャリア密度の限界値が存在すると考えられる。

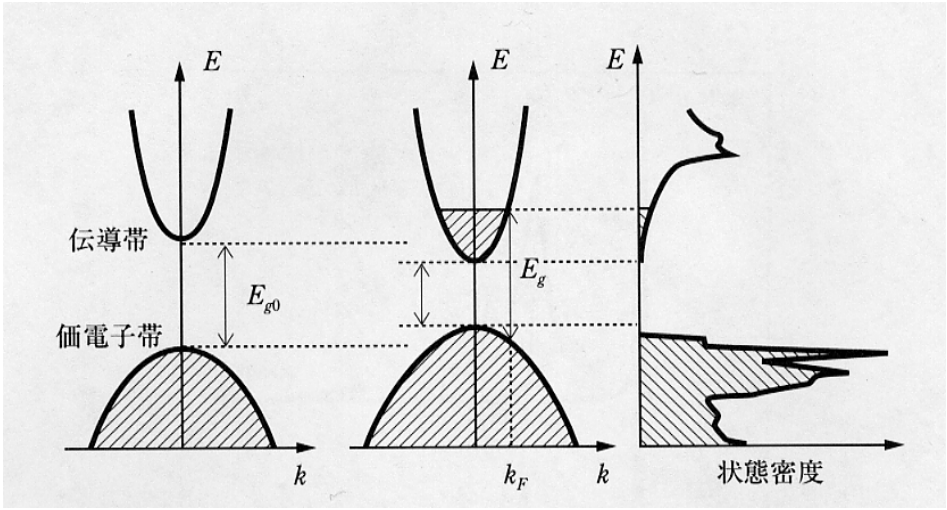


図 2.3：Burnstain-Moss シフトのバンド図による理解

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p74」より[3)]

2.3.3　その他の諸特性[4)]

その他 ZnO に関する基本特性を表 2.1 に統括した。

融点（℃）	1975
ΔH_{vap}（kJ.mol）	540（気相として ZnO）
C_p (J/(deg･mol))	40.3
S_p (J/deg)	43.65
ΔH_t (kJ/mol)	-348.4
ΔG_t (kJ/mol)	-318.4
格子エネルギー（MJ/mol）	4.03
密度（kg/ m^3	5.7（ピクノメーター）
	5.67（X 線）
溶解度（kg/1 kg $\mathrm{H_2O}$）	$3\sim4\times10^{-6}$ / 25 ℃
溶解度積	3×10^{-18}
硬度（モース）	4 ~ 5

熱伝導度（J/(s･m･deg)）	25.2 / 93 ℃

表 2.1：ZnO の基本的物性データ

「2002 年度　博士論文　今真人:反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速成膜に関する研究　p24」より作成[4)]

2.4　酸化亜鉛の用途[4)]

図 2.4 に 1994 年から 2004 年までのZnOの需要推移を示す。ZnO は毒性がなく、ゴム充填剤、絵の具などの白色顔料、医療品、化粧品などに広く用いられている。生産量も需要に対して極端に不足するようなことはなく、安定的に供給されている（図 2.5）[8)]。

ZnO は化合物半導体でありまた圧電体でもある。バンドギャップは 3.2 ~ 3.3 eV と広く、発光強度が強い、また、表面の吸着ガス・光・熱に敏感な特徴があり、半導体レーザー、発光ダイオード、太陽電池、ガスセンサー、バリスターなどに応用されている。圧電体としては、電気機械結合係数が非常に大きく、光透過率が高いなどの特徴があるため、表面弾性波フィルターや、光導波路として開発が進んでいる。

このように ZnO はその多様な性質から様々な方面に利用できる可能性がある。以下に実用例と可能性を含めた代表的な用途についていくつか取り上げて紹介する。

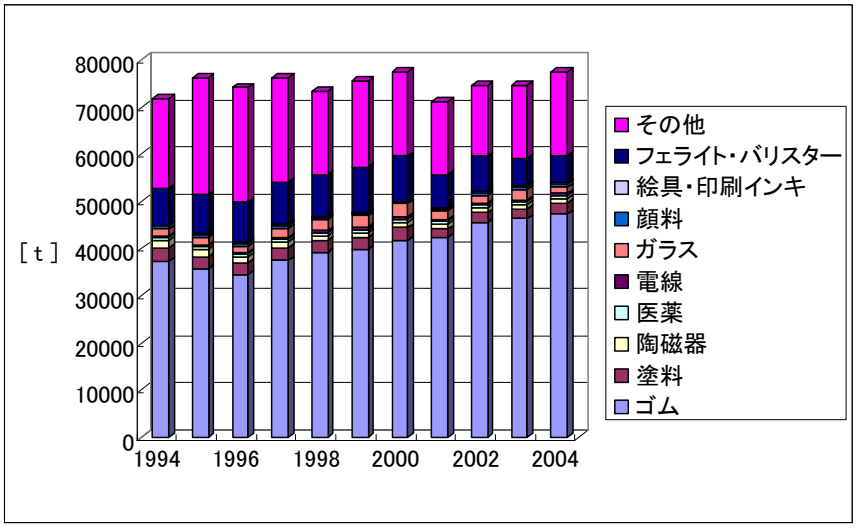


図 2.4：ZnOの需要推移（日本国内）[8)]

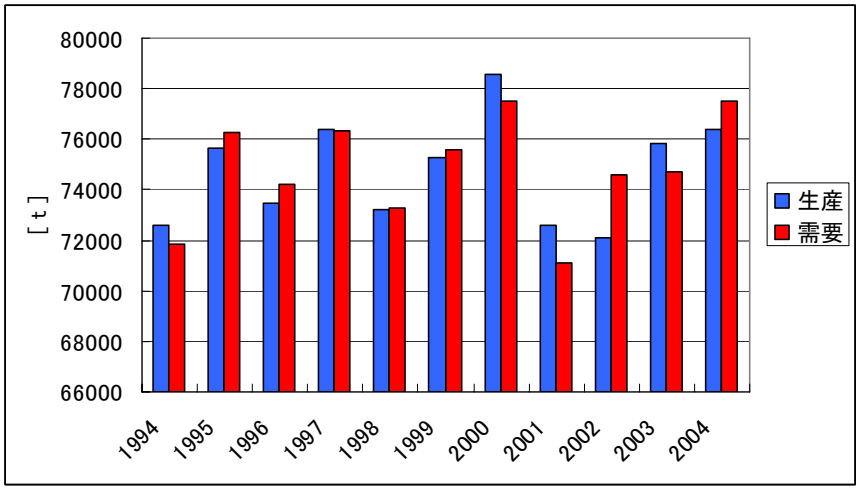


図 2.5：ZnOの生産量と総需要の推移（日本国内）[8)]

2.4.1　液晶ディスプレイ（LCD）[3),4)]

液晶ディスプレイ（LCD: liquid crystal display）の構造は液晶と呼ばれる有機材料を平行な 2 枚の透明導電極の間に挟み、されにそれを 2 枚の偏向板で挟んだものである。2 枚の透明電極の間の電圧を ON、OFF することで、この積層構造を通る光が透過したりしなかったりする。2 枚の透明導電極の間に電圧をかけ電界を発生させると、基板と水平方向に並んでいる液晶分子が垂直方向に立つ（図 2.6(b)）。現在では、液晶の配向方向が異なる液晶構造が実現されている。液晶セルと RGB カラーフィルターが組み合わされ、光シャッターとして機能する液晶セルにより、カラー光源からの光の加法混色によりマルチカラーや

フルカラー表示が実現される。カラーフィルターの上部にある透明電極は、単純マトリクス駆動ではストライプ電極として、TFT 駆動では全面一体電極として形成される。全体光透過率はかなり低い（5%未満）ので、バックライトが必要である。バックライトはカラーLCD の輝度向上に寄与するだけでなく、カラーフィルターとの組み合わせで色純度を向上する役割を担っている。

以上述べたカラーフィルター式カラーLCD は、対角画面サイズが 1 インチから 82 インチ程度までのものが開発・製品化（2006/02/13 現在）され、家電、情報、航空機、車載用などに幅広く利用されている。 LCD の透明電極には ITO が多く用いられる。これらは一般に 2.5 節で述べる真空蒸着かスパッタリングにより作成される。

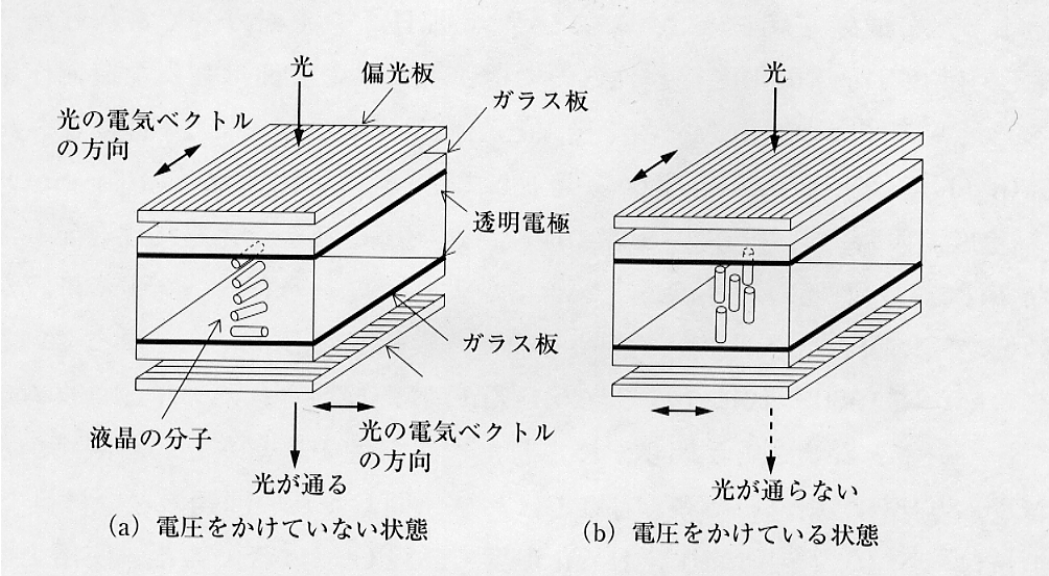


図 2.6：液晶表示素子の動作原理

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p20」より[3)]

2.4.2　有機ELディスプレイ[3),4)]

エレクトロルミネッセンス（EL：Electro Luminescence）とは、電界で蛍光体が発光する現象である。 EL という言葉には、広義には発光ダイオードのようなキャリア注入による発光も含めるが、通常は電気抵抗の高い物質が電界で発光する現象を示し、有機 EL ディスプレイはこの現象に基づくものである。有機化合物を薄く積層し、その上下に電圧を引火することで、数ボルトの dc 電圧で 1.5 lm/W の高発光効率、1000 cd/㎡ の高輝度で発光する有機 EL デバイスが 1987 年に発表されたのが契機となり、研究開発が盛んになった。

有機 EL 素子の基本的な素子構造を図 2.7 に示す。電極間に電圧を印加すると陽極から注入された正孔は正孔輸送層を経由して電子輸送層へ移動する。一方、電子は陰極から電子輸送層へ注入され、正孔輸送層との界面で両キャリアが再結合し励起子を形成し、この励起子が励起状態から基底状態へと戻るときに EL 発光が観測される。

大容量、高解像度の表示デバイスとして EL パネルを用いるためには、電極のストライプ幅は 10μm 程度、長さ 100～300 mm となるので、消費電力、発熱、駆動速度の各面から電極の抵抗は低いことが望まれる。

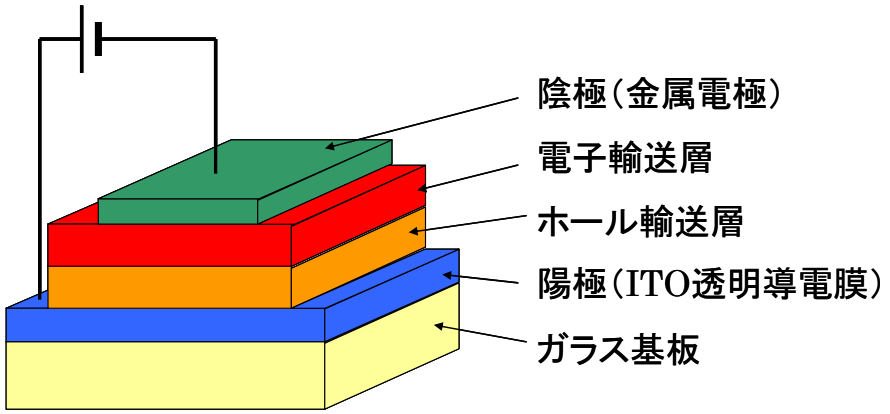


図 2.7： 有機 EL の素子構造

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p27」より[3)]

2.4.3　プラズマディスプレイ[3),4)]

プラズマディスプレイはガス放電を利用して表示する発光型ディスプレイで、広い視野角を持ち表示品質が良く、製造プロセスが比較的簡単であり大型化が容易である等の特徴を持ち、大画面壁掛け TV およびマルチディスプレイ用の大型平面ディスプレイの最有力候補である。近年は課題とされていきた消費電力も同じ画面サイズの TFT 液晶テレビと比較して同等かやや高いレベルまで低減されている。ただし表示素子の微細化が難しく、また TFT 液晶が大型化する中でどのように特徴を全面に出すかといった課題が残されている。

現在（2006/02/13）では、103 インチという大画面のものまで開発されていて、さらに大画面のディスプレイが作られる可能性は充分にある。

Plasma Display Pannel（PDP）は 2 枚のガラス板で包囲された厚さ 20～30 mm の平板状の放電管である（図 2.8）。互いに相対して対をなす表示電極-表示スキャン電極群（x , y）をガラス基板上に形成する。これらの電極は ITO やネサ膜などからなる透明電極と電極の抵抗を下げるためのバス電極（Cr-Cu-Cr）とから形成される。これらの表示電極の上に誘

電体層を印刷焼成し、その上に薄い MgO 保護膜を蒸着する。一方、対向の裏側ガラス基板上にはストライプ状のアドレス電極を形成する。さらにアドレス電極に隣接するように隔壁が形成される。次に各隣接リブに赤、緑、青の蛍光体がアドレス電極を被覆するように塗り分ける。このようにパネル構造は簡単であり、プロセスもほぼ完成された厚膜印刷技術、薄膜技術からなり、大型化が容易で、量産性に優れている。（x, y）に電圧を印加して、その間の空間で起きる放電のプラズマ光を表示に用いる。 Ne ガスを封入して橙色を表示するものが多い。放電の発する紫外線によりパネル内面に塗布した蛍光体の発光を利用して多色化している。

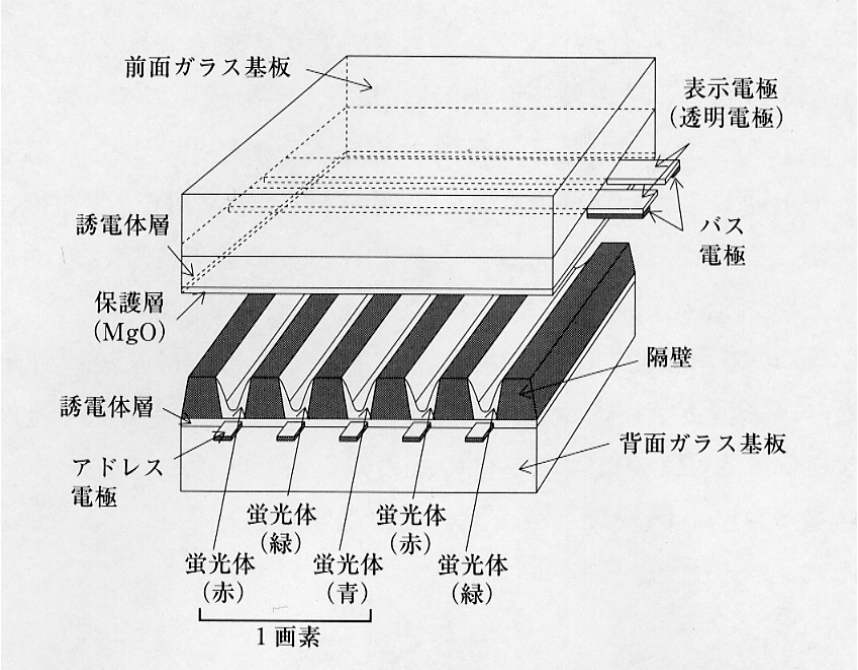


図 2.8：カラーPDP の構造

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p24」より[3)]

2.4.4　太陽電池[3),4)]

太陽電池の基本構造は、同種または異種半導体をつなぎ合わせた、pn 接合である。 n と p という性質の異なる半導体が接するとフェルミ準位がフラットにつながり、接合付近にエネルギーバンドの曲がり（電位勾配）が生じる。接合部付近に半導体の光学的バンドギャップ以上のエネルギーを持った光が入射すると、内部光電効果により電子と正孔が生成され、電子は n 型領域へ、正孔は p 型領域へと電位勾配の坂を滑り降りて２つの電荷が分離される。その結果フェルミ準位に段差が発生する。入射光側に透明電極、反対側には金属電極をコーティングし、これらの電極を負荷とつなぐことで電流を取り出せる。透明電

極はできるだけ低抵抗率であることが要求される。

1991 年に開発された従来よりも高効率の Ru を色素として用いる色素増感太陽電池は TiO_2 を酸化物薄膜光電極として用いているが、 ZnO は Ru よりも安価な有機色素と相性がよく有機色素を用いた色素増感太陽電池の優れた光電極となり、その性能から Ru 色素太陽電池に匹敵する太陽電池になる可能性が指摘されている。

アモルファスシリコン太陽電池は、単結晶シリコン太陽電池と比較して大量、連続生産が可能であり、またシリコンの使用量も少なくて済むため低コスト化の面で期待されている。しかし、Si のダングリングボンドを H で終端する必要があるため、製膜時に H^+ に対する耐性が低い、そのためアモルファスシリコン太陽電池には ZnO 系透明電極が期待されている。

2.4.5 SAWデバイス[4)]

ZnO は酸化物としては比較的低い誘電率を持つ一方で、大きな電気機械結合係数を持つので、バルクの超音波デバイスや表面弾性波（surface acoustic wave: SAW）デバイスの材料として利用されている。バルク超音波デバイスとしては横波用トランスデューサ、複合共振子、液中超音波トランスデューサなどがある。初期の表面弾性波デバイス用圧電性薄膜は、CdS 蒸着膜による開発がなされていたが、Cd の環境への負荷や、ZnO 薄膜の製膜が容易で分極処理の必要がないなどの利点があることから、ZnO 薄膜による実用化がなされた。

表面弾性波とは弾性体の表面または界面に沿って伝搬する波であり、この表面弾性波を伝送回路における周波数選択機能素子として応用したものが表面弾性波フィルタである。

表面弾性波フィルタ用の ZnO 膜は、圧電性を発現させるために単結晶膜か c 軸配向膜である必要がある。製膜には（）節で述べるスパッタ法や CVD 法が用いられている。

従来、準マイクロ波帯フィルタには $LiNbO_3$ や $LiTaO_3$ などの圧電帯単結晶が用いられてきたが、最近の通信機器の携帯化に伴い、準マイクロ波帯における低損失広帯域 SAW フィルタの開発が進められた。これを実現するためには、基板には位相速度が大きいこと、電気機械結合係数が大きいこと、減衰定数が小さいことなどが要求される。そこで位相速度が大きくかつ減衰係数の小さい、サファイア基板を用いた ZnO 圧電帯薄膜が工業化されている。これは ZnO 膜の表面を伝搬するセザワ波を利用するものである。

2.4.6 バリスター[4)]

バリスターとは加える電圧によって、抵抗値（resistor）が変化（variable）する半導体（電圧-電流特性が直線でない半導体）である。通常は数 MΩ という大きな抵抗を持つが、

両端に加える電圧が高くなると、急激に抵抗値が減少する性質を持っている。この性質を利用して、過電圧保護回路、リレー接点の火花消去用並列抵抗、電話機回路の異常雑音吸収、通信機器などの落雷防止用避雷機の分離抵抗、回路の電圧調整および温度補償に用いられている。 ZnO 系バリスターは ZnO にBi_2O_3、Cr_2O_3、Sb_2O_3、CoO、MnO などを添加し、1100 ℃ 前後で焼成することによって得られる。従来のツェナーダイオードに匹敵する鋭い立ち上がり特性を示す。この系のバリスターは、任意のバリスター電圧が得られ、パルス応答性が早く（50 ns 以下)、サージエネルギー耐量が大きい、などの特徴を備えている。

第３章　　酸化亜鉛系薄膜の作製

ZnO は高融点（1975 ℃）のため融液成長は適さず、バルク結晶は気相輸送法水熱法で作られることが多い。薄膜を作成する方法には、スパッタ法や真空蒸着法に代表される真空中での物理現象を利用した物理的製作法と、スプレー法やディップ法、後述する CVD 法等の化学反応を利用した化学的製作法がある。これらの方法は通常図 3.1 のように分類される。本節ではこれらのうちの代表的ないくつを取り上げ、それぞれの特徴を整理する。

3.1 CVD、

化学的気相成長法（Chemical vapor deposition: CVD）は、化合物気体を反応室内へ導入し、導入した気体の化学反応や熱分解によって、一定の高温に保持した基板表面上で、薄膜を成長させる方法である[9]。CVDは、反応室外から導入する気体により薄膜を成長させるところが特徴である。膜圧分布や膜質は、ガスの流れや反応の制御による影響を受ける。ZnOの製膜をするには、一般に気化したジエチル亜鉛（$Zn(C_2H_5)_2$）とエタノール（C_2H_5OH）を用い、基板表面上に固体のZnOを析出させて行う。 $Zn(C_2H_5)_2$ ガスの分解化学反応を起こすために基板は高温にする。 $Zn(C_2H_5)_2$ は、空気中での発火や水と激しく反応する物質で、取り扱いには注意が必要である[10]。

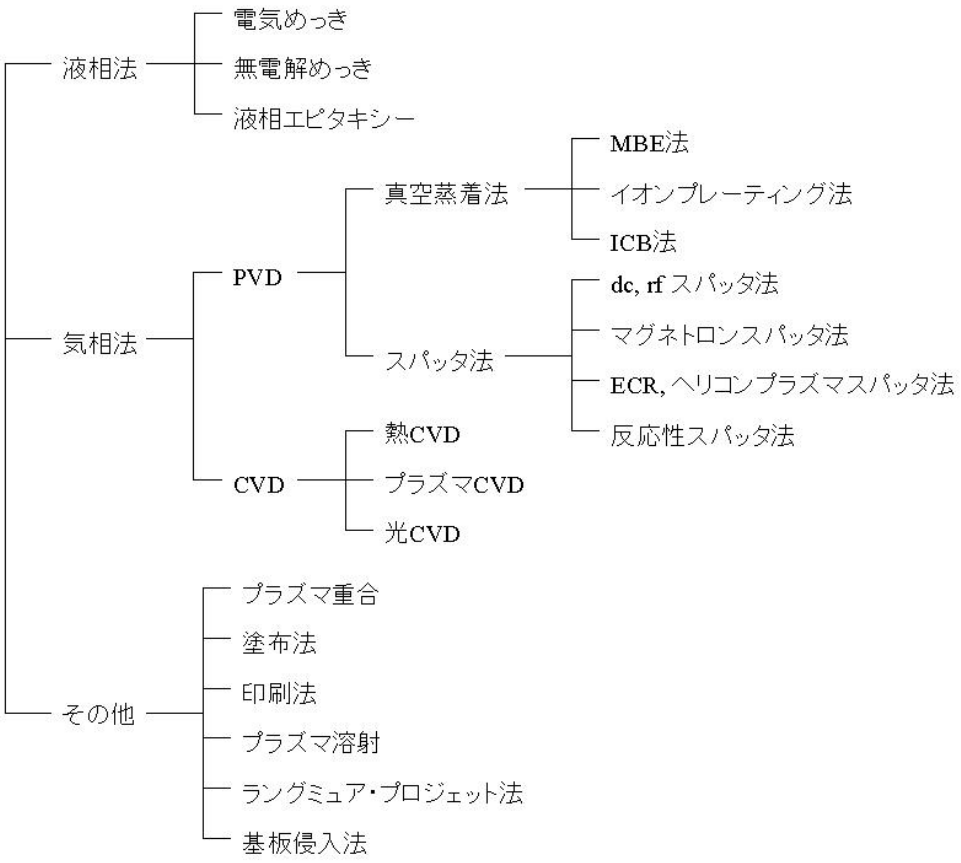


図 3.1： 薄膜作成法の分類

「2002 年度　博士論文　今真人:反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速製膜に関する研究　p33」より作成[4)]

3.2　スパッタリング法[11)]

原子・分子レベルの粒子が高いエネルギーで固体に衝突すると、固体を形成する原子が外部に飛び出す（蒸発)。この現象をスパッタリングまたはスパッタと呼ぶ。また、スパッタされる薄膜材料の固体をターゲットと呼ぶ。スパッタリング法はこのスパッタによって飛び出した原子（スパッタ原子）を基板上に堆積させて薄膜を形成する方法である(図 3.2)。

スパッタリング法では、固体に衝突させる粒子としてイオンを用いて製膜を行う。一般に経済的でかつ科学的に不活性である Ar^+ を使用する。

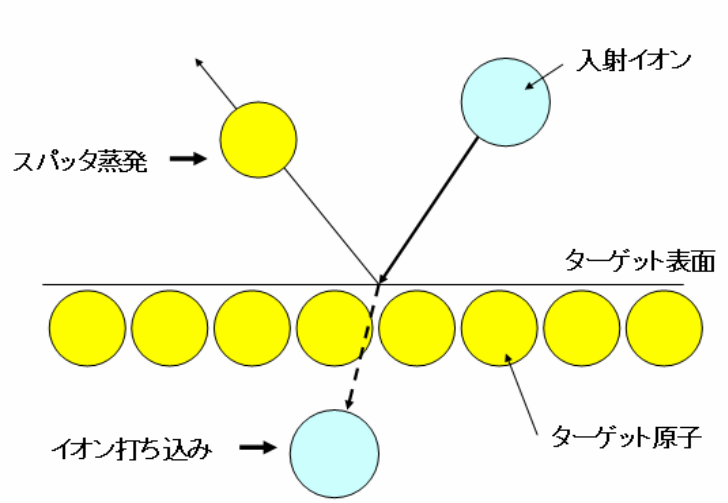


図 3.2：スパッタ現象[11)]

ここで、スパッタの様子を身近な現象に置き換えてみる。蒸着材料（ターゲット材）を水溜り、Ar^+ を石に例え、水溜り（＝ターゲット材）の近くにガラス基板を置いておく。水溜りに石を投げ入れると、水がはね上がり、ガラス基板に密着するという仕組みである（図 3.3）[12)]。

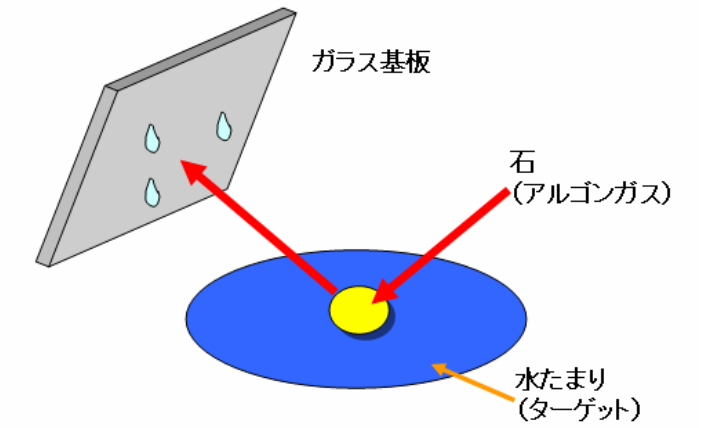


図 3.3：スパッタリングのイメージ

「岩井善弘･和泉志伸　共著、日本債券信用銀行・産業調査部　編

：液晶部品･材料ビジネス最前線 p69」より[12)]

スパッタリング法は、スパッタ放電を発生する方法や電極の構造によりいくつかに分類される。近年では、dc、rf スパッタ法と、ターゲットに磁石を組み込んだマグネトロンスパッタ法とを組み合わせた方法が主流である。以下に、代表的なスパッタ法についてその特徴をまとめる。

3.2.1　dcスパッタ法[4),10),11)]

図 3.4 は代表的な dc スパッタ装置の構造を示す。陰極に当たるターゲットと陽極に当たる基板ホールダによる、一対の陰極、陽極を有した 2 極冷陰極グロー放電管構造をしている。真空槽内を約 1 Pa のアルゴンガス雰囲気に保ち、電極間に数百 V の直流電圧を印加すると、電極間にグロー放電が発生する。このグロー放電により、放電空間にアルゴンプラズマが形成される。このプラズマ中の Ar^+ が陰極近傍の陰極電位降下で加速され、ターゲット表面に衝突し、ターゲット表面の物質をスパッタにより蒸発させる。スパッタ粒子は陰極である基板表面上に沈着し、ターゲット材料と同じ組成を持つ薄膜が形成される。

dc スパッタ法は後述する rf スパッタ法と比較すると、電力損失が少なく、装置の構造が単純であるため、実験室用や工業生産用に広く用いられている。だだし、ターゲット材を陰極として用いるため、ターゲット材が絶縁体の場合は放電ができないという欠点をもっている。

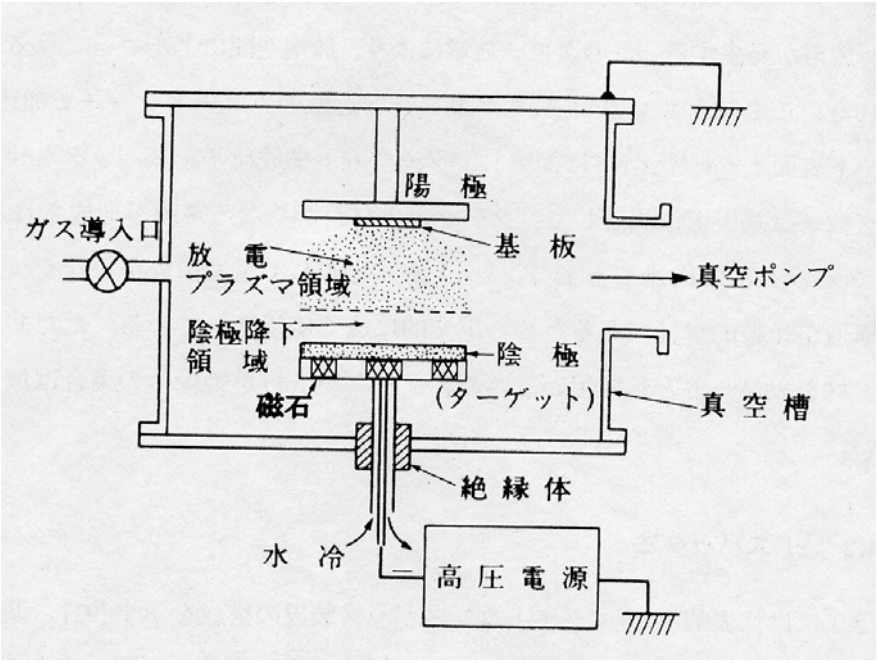


図 3.4：dc スパッタ装置の構造

「2002 年度　博士論文　今真人：

反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速製膜に関する研究　p38」　より[4)]

2.5.2.2　rfスパッタ法[4),10),11)]

図 3.5 には代表的な rf スパッタ装置の構造を示す。rf スパッタ装置は dc スパッタ装置の dc 電源を rf 電源に置き換えた構造になっている。dc スパッタ装置において絶縁物をターゲットとして用いると、ターゲット表面が正電位に帯電し、その結果、陽極とターゲット表面との間の電位差がなくなる。このため、スパッタ放電が持続せず製膜は不可能である。しかし、dc スパッタ装置の dc 電源を rf 電源に置き換えると、絶縁物ターゲットの表面にイオンと電子が交互に衝突、ターゲット表面における正電位の帯電が見られなくなる。これにより、rf 電源を用いると絶縁物のターゲットにおいても、グロー放電が維持され、製膜を行うことが可能である。図 3.5 では、電力が放電に効率よく導入されるように rf 電源と電極の間に、が挿入されている。またインピーダンス整合回路とターゲット電極との間には、直列にコンデンサを結合し、導電体ターゲットを用いる場合でも負電位のバイアスが誘起されるように工夫されている。よりスパッタを起こすためには、イオン電流を大きくすれば良く、それにはより高い周波数の電力を用いた方がよい。しかし、周波数が高すぎるとターゲットへの電力供給が困難になるため、通常は工業用割り当て周波数の 13.56MHz が用いられる。rf グロー放電では放電空間の電子が高周波電界により電極間を往復振動するため、dc グロー放電に比べ、rf グロー放電では低いガス圧でもスパッタが可能である。

この rf スパッタ法は、高周波電圧からバイアス電圧が生成される際に電力の損失があるため（高周波損失)、絶縁体基板のクリーニングなどの特殊な用途を除いては工業的には敬遠されがちな方法である。

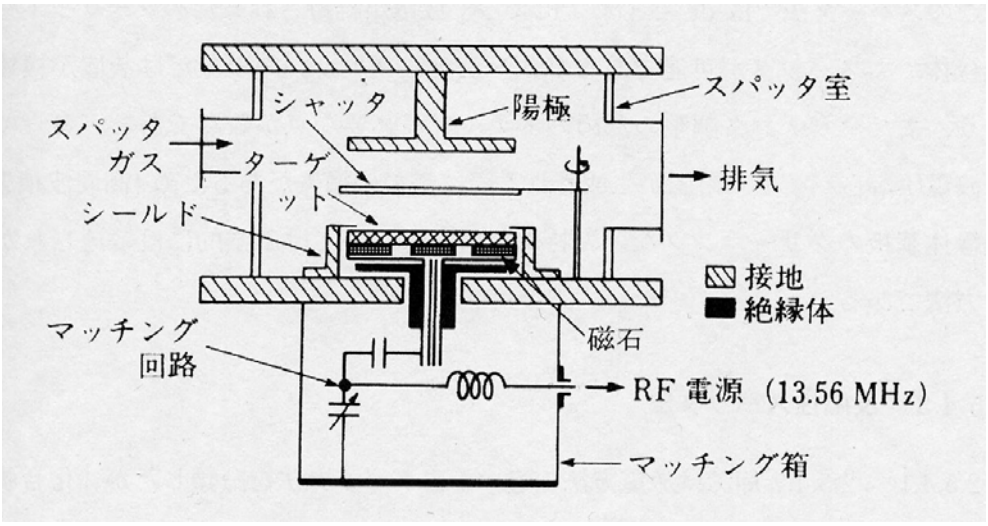


図 3.5：代表的な rf マグネトロンスパッタ装置の構造

「2002 年度　博士論文　今真人：

反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速製膜に関する研究　p39」　より[4)]

3.2.2　反応性スパッタ法[4),]

反応性スパッタリング用の装置は、専用の装置があるわけではなく、２極スパッタリング装置やマグネトロンスパッタ装置を用いる。化合物ターゲットを用いて化合物薄膜を作成する場合、化合物ターゲットの成分からずれた成分の薄膜ができてしまうことが多い。酸化物の薄膜を作成する場合、酸素が欠乏した状態の薄膜が形成されることがある。このとき、Ar ガス中にO_2を混合させ補うことでターゲットと同じ組成の薄膜を作成できるようにする。酸化物薄膜の他に、窒化物薄膜のときはN_2、またはNH_3を、炭化物薄膜のときはCH_4などが Ar ガス中に混合されて用いられる。ターゲットに加工しやすい金属を使用できるという利点がある。また、組成や物性の制御が広範囲で行えるため活性ガスの種類や混合比などのスパッタリング条件を変えることで冶金学的な手法で作られるものとは異なる性質の物質ができる場合もある。

3.3　真空蒸着法[9)]

真空蒸着法は 、10^{-4}～10^{-9} Pa の真空中で固体を加熱蒸発させ、その蒸発粒子を一定の温度に保持した基板上に蒸着させ製膜を行う方法である。固体の蒸発にはいくつかの方法が存在する。

1. 抵抗加熱法：
   タングステン、タンタルなどを高融点の金属線や金属板に用いて加熱し蒸発させる
2. 電子線衝突蒸発法：
   電子ビームを加熱衝突させ蒸発させる
3. フラッシュ蒸発法：
   固体の小部分や小さなカケラ、又は粉末を瞬時に蒸発させる
4. 密閉容器による蒸発法：
   高精度に温度制御した微細孔付きの密閉容器（クヌードセン・セル、Knudsen cell）によって蒸発させる
5. レーザーアブレーション法：
   パルスレーザー法により固体の一部を瞬時に蒸発させる

真空蒸発法は、固体を蒸発する方法が容易で、かつ、成長速度の制御も容易なため、半導体や金属薄膜の成長に幅広く用いられる方法である。さらに、シャッターによる蒸着の断続も可能で、超格子構造の積層にも適している。しかし、真空蒸発法により製膜された膜は、元素の蒸気圧差による組成のずれや、熱平衡状態から離れた状態で製膜が行われるなどの原因により、化学量論比や結合の完全性において CVD により製膜された物に比べ劣っている。

3.3.1　イオンプレーティング

イオンプレーティングは、真空蒸着の基板への付着力を高める目的から、生成した蒸着粒子（原子・分子）の一部をイオン化して加速し、真空中に置かれた基板に蒸着粒子とそのイオンを照射して、基板上に薄膜を形成する（図 3.6)。固体の蒸着は、るつぼの過熱や電子ビームによる過熱によって行う[13)]。

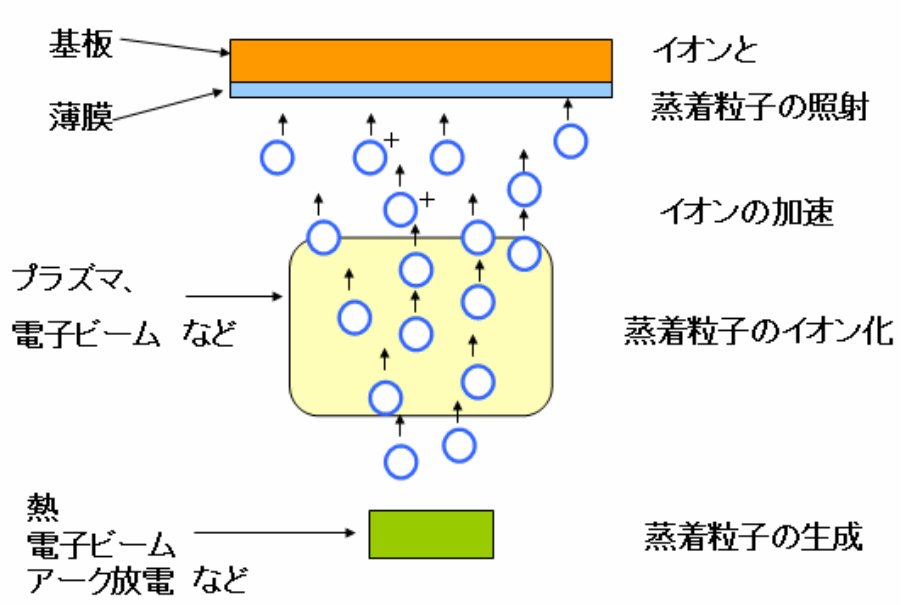


図 3.6：イオンプレーティングの概念図

「平尾　孝、吉田哲久、早川　茂：薄膜技術の新潮流 p81」より[13)]

固体より蒸発した粒子は、蒸発源と基板との間の励起した不活性ガス、または反応性ガスのプラズマや電子ビームによりイオン化される。イオンプレーティング法では$1\sim10^{-2}$ Paの圧力がよく用いられる。この圧力中では、蒸発粒子とイオン化された粒子は、基板に達するまでに雰囲気ガスの分子のイオン、または電子などと衝突するものがある。これによりイオンプレーティング法では、熱速度の蒸着粒子と加速された数十～数千eVのイオンだけでなく、衝突により減速したイオン、加速されたイオンが中性化した高速の中性粒子などの、様々なエネルギーのイオンや中性粒子が薄膜の形成に関わる。イオンプレーティング法では、これらの薄膜形成に関わる蒸着粒子のうち、数百eV程度のエネルギーをもった粒子によるスパッタリングにより、表面の付着物や自然酸化膜などの除去などがおこり、基板や薄膜表面の清浄化が行われる。しかし、このような高速の粒子が熱速度の粒子に対して多すぎると、膜の堆積よりも膜のスパッタリングが主となってしまい、薄膜形成がで

きなくなる。なおイオンプレーティング法では、蒸着粒子が発生する以前にArなどの不活性ガスのイオンだけを基板に照射して、基板表面の清浄化も行われる。また、数百eV以上のエネルギーを持つ粒子が照射することで、スパッタリング以外に、薄膜形成初期に若干のミキシング層が基板に形成される。以上のような表面の清浄化や、基板と薄膜界面のミキシング層の存在などにより、通常の真空蒸着では、密着性の良くない薄膜材料と基板の組み合わせであっても、イオンプレーティング法では、密着性の優れた薄膜を形成することが可能である。さらに、数十eV以上のエネルギーをもつ粒子の照射により、形成中の薄膜表面に局所的な高温化や、結晶核成長の促進などが発生するため、化学反応の促進・薄膜の緻密化・結晶化が行われる。以上のことより、イオンプレーティング法は、緻密で機械的な強度が強く、結晶性の優れた薄膜の形成が可能であるといえる。他の薄膜形成方法に比べ薄膜のピンホールも少ないが、高速の粒子により生じる基板などのダメージや、電子ビームを用いた場合に発生するX線を極力嫌う材料・デバイス分野では、あまり用いられない[13)]。

3.3.2　イオンプレーティングの種類[13)]

イオンプレーティング法は、蒸発粒子をイオン化する方法により以下のような方式に分類される。

(1)　直流放電励起方式（Mattox 法）: 数 Pa の圧力下で基板とその周囲で直流グロー放電を発生させ、蒸着粒子をイオン化させる。
(2)　高周波放電励起方式 : ターゲットの上方にコイルを置き、コイルとターゲットとの間に高周波（13.56 MHz）を印加し、コイルの周囲に高周波グロー放電を発生させて蒸着粒子をイオン化し、基板バイアスにより放電とイオンの加速を独立させて制御する。
(3)　ホローカソード電子ビーム(HCB)励起方式 : ホローカソード（HC : 中空陰極）放電を利用した電子銃で数 10A の大電流電子ビームを発生させ、その電子ビームによって蒸着粒子の生成とイオン化を行う。
(4)　アーク放電励起方式 : 蒸発源（陰極）と真空容器やアーク用電極との間にアーク放電を起こし、蒸着粒子の生成とイオン化を行う。
(5)　活性化反応蒸着（Activated Reactive Evaporation）法 : 蒸着源（電子ビーム蒸着源）周囲に発生させたプラズマ中の電子を、蒸着源と基板の中間に置かれた電極（ARE 電極）にバイアスを印加して基板のほうに引き出し、蒸着粒子と反応ガスを励起・電離させる。
(6)　電子ビーム励起方式 : EB 蒸着と独立して、雰囲気ガスに電子ビームを照射して電子ビーム励起プラズマ（Electron Beam Enhanced Plasma : EBEP）を形成し、製膜を行う。

3.4　現在までの装置について

以下では、研究室内で行われている ZnO 薄膜の製膜装置について述べておく。後述する本研究で用いている製膜方法とは違う方法であるが、本研究での方法との比較のためにまとめておく。

3.4.1　反応性プラズマ蒸着法[14)]

私の所属する研究室では、ZnO 薄膜を用いて商業向けに実用的なものを作ることを目的にしている。そのうちのメインテーマとして、ZnO を用いたフラットパネルディスプレイ向けの透明導電膜の作成がある。このテーマに向け使用されている方法は、反応性ガスに O_2 を用いた圧力勾配型プラズマイオンプレーティング法で、反応性プラズマ蒸着法（RPD：Reactive Plasma Deposition）と呼ばれる方法である。反応性プラズマ蒸着法での蒸発粒子のエネルギーは、真空蒸着のエネルギーよりも 2 桁大きく、またスパッタリング法のエネルギーよりも十分に小さい 40 eV ほどである。この蒸発粒子のエネルギーでは、緻密な膜の実現が可能で、また酸素空孔などの点欠陥の制御も可能である。図 3.7 に静止製膜の、図 3.8 に搬送製膜の簡単な模式図を示す。これらの装置では、ZnO と Ga_2O_2 とを焼結したもの蒸発材料として用いている。この焼結体をプラズマ（アークプラズマ）により昇華する。図からもわかるように昇華された粒子はアークプラズマ中を通過して基板に到達することになる。このとき、蒸発粒子はアークプラズマによりイオン化される。つまり、反応性プラズマ蒸着法では材料の昇華とイオン化とをアークプラズマにより行っている。これにより、基板に衝突する蒸発粒子の運動エネルギーは熱速度よりも大きなエネルギーに加速される。その結果、低温での良質な薄膜形成を可能にする。

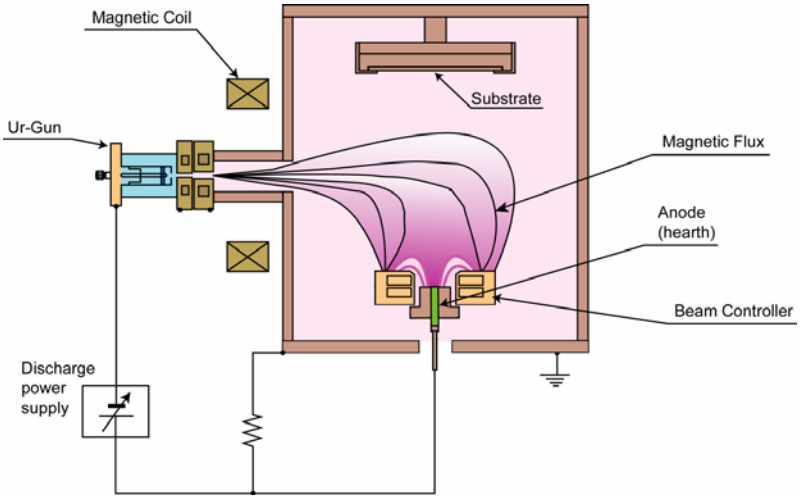


図 3.7：圧力勾配型イオンプレーティング法の静止製膜装置の模式図

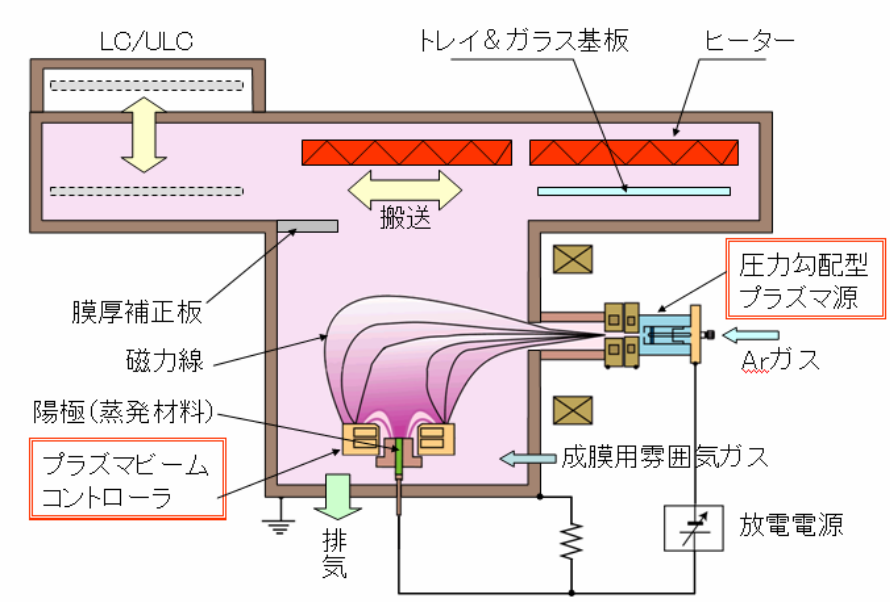


図 3.8：圧力勾配型イオンプレーティング法の搬送製膜装置の模式図

3.4.2　プラズマガン[15)]

プラズマの発生には、浦本により開発された圧力勾配型プラズマガンを用いている。この圧力勾配型プラズマガンは、ホローカソード銃と同様に大電流(250 A)の直流アーク放電を利用する。このため、高密度のプラズマを発生することが可能で、また、試料の蒸発速度も従来のスパッタリング法に比べ大きいという特徴がある。陰極は、図 3.9 に示すような複合陰極（タンタル管と六朋化ランタン）で構成され、陰極と製膜室との間には、オリフィスが設けられており陰極の雰囲気圧力は製膜室より高く保たれている。このため、ガス雰囲気中に電極が曝されず、陰極構成材料の薄膜への混入もない。また陰極寿命も長くなるので長時間の運転が可能である。

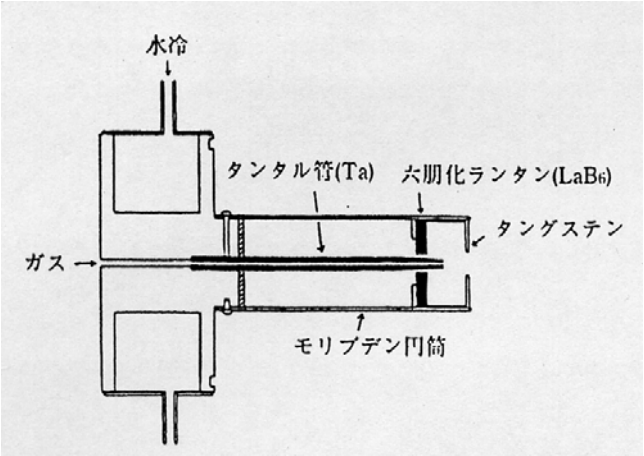


図 3.9：圧力勾配型プラズマガンの模式図

「粟井　清、住友重機械工業㈱：
液晶表示パネル用透明導電膜の新技術　月刊ディスプレイ 7 月号 (1996) p106」　より[15)]

3.4.3　長時間運転の際の蒸着材料の供給機構[3)]

長時間の運転には、蒸着源の交換が必要になる。長時間の連続運転がを可能にするには図 3.10 に示すような蒸発材料の連続供給機構を用いる。この機構は、蒸発材料の昇華面を一定の高さに維持するように、円柱状の蒸発材料を昇華速度に合わせて、るつぼの底面からリボルバと押し上げ用ロッドにより連続的に供給する。この連続供給機構により、長時間の連続製膜を行っても、径時変化のほとんどない安定な膜特性を得ることが可能である。

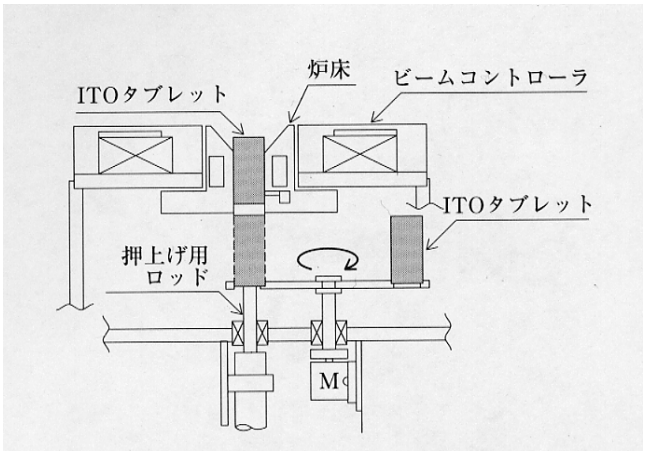


図 3.10：蒸発材料の連続供給機構

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p212」より[3)]

3.4.4　大面積用製膜装置

反応性プラズマ蒸着法で大面積薄膜を形成する場合は、蒸着材料を入れる坩堝とプラズマガンとのセットを、複数用いる。例として、1 m 角の基板上に作成する場合の構造を示す（図 3.11)。１ｍ角の薄膜作成は２つのセットを用いることで可能である。このとき、プラズマガン同士の境界付近にあたる薄膜の特性などが問題になるが、この問題は既に解決されている。１ｍ角の Ga ドープ ZnO 薄膜において各面内分布は、膜厚±5%以内、低効率±5%以内、キャリア密度±8%以内、キャリア移動度±7%以内という結果が得られている[14]。

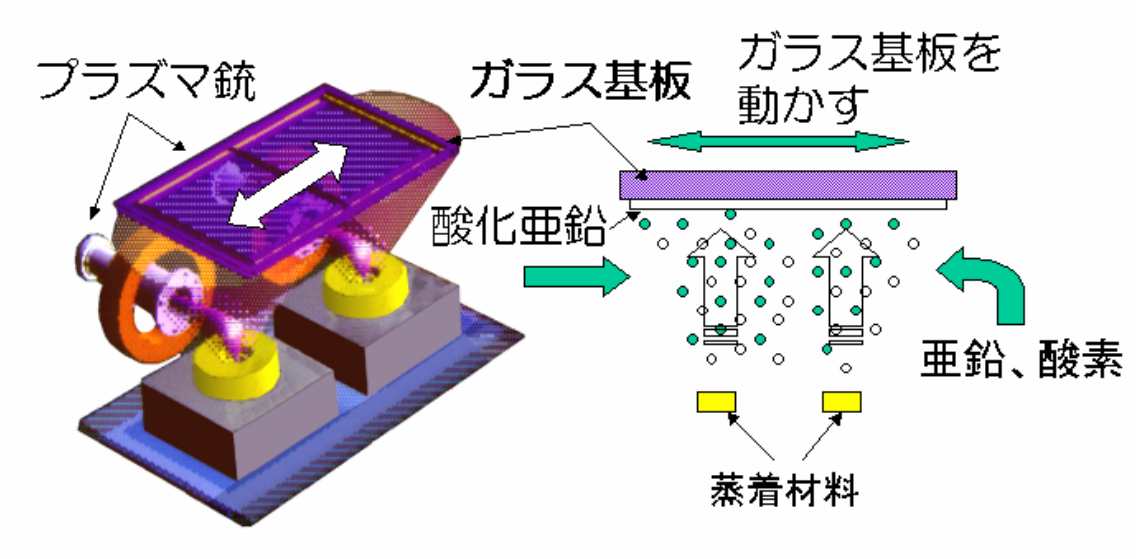


図 3.11： 大面積用 RPD の模式図

3.5　製膜方法と抵抗率

ZnO 膜の透明導電特性を表 3.1 に示した。表 3.1 を製膜方法別に抵抗率を表したものを図 3.12 に、製膜時の基板温度を表したものを図 3.13 に示す。最近のディスプレイ需要では、ますます大面積化の傾向が強まっている。表示面積が広くなることで、電極に使う透明導電膜の抵抗も可能な限り低いことが求められる。

製膜方法と抵抗率に注目した場合、2.0×10^{-4} Ω･cm 前後の低抵抗率な薄膜が製膜できている方法は、RPD、MOCVD、無電界めっき、PLD、rfMS である。この内 PLD は製膜可能な大きさが 1cm 角と非常に小さくディスプレイ用として用いることができない。よって、この時点では、抵抗率が低いという面から見て、実際に使用可能な薄膜が作成可能な方法は RPD、MOCVD、無電界めっき、rfMS であるといえる。

表 3.1：ZnO 膜の

物質系	成膜法	基板温度 [℃]	抵抗率 [Ω・cm]	キャリア密度 [cm^{-3}]	移動度 [cm^{-2}/V・s]	光透過率 [%]
ZnO	dcMS	−	4×10^{-3}	−	−	90
ZnO	rfMS：1	−	2×10^{-3}	−	−	90
ZnO	rfMS：2	90	5×10^{-4}	1×10^{20}	120	85
ZnO	rfMS：3	−	4.6×10^{-4}	5×10^{20}	27	90
ZnO:Al	rfMS：4	90	1.9×10^{-4}	1.5×10^{21}	22	85
ZnO:Ga	rfMS：5	90	5.1×10^{-4}	2.5×10^{21}	39	85
ZnO:In	rfMS：6	90	8.1×10^{-4}	4.0×10^{20}	20	85
ZnO:B	rfMS：7	90	6.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	39	85
ZnO:Al	rfMRS：1	100	6.4×10^{-4}	3.7×10^{21}	41	80
ZnO:Al	rfMRS：2	300	5×10^{-4}	−	−	90
ZnO:Al	大気圧 CVD	350	7.1×10^{-3}	−	−	81
ZnO:Al	光 CVD	140	6.2×10^{-4}	5×10^{20}	20	91
ZnO:Al	MOCVD：1	420	3.0×10^{-4}	8.8×10^{20}	23	85
ZnO:Ga	MOCVD：2	400	2.6×10^{-4}	4×10^{21}	6	85
ZnO:B	CVD−ALD	150	5.3×10^{-4}	−	−	−
ZnO	スプレー：1	450	2×10^{-3}	−	−	90
ZnO:Al	スプレー：2	425	3.5×10^{-3}	2×10^{19}	60	80
ZnO:In	スプレー：3	375	8×10^{-4}	4×10^{20}	16	85
ZnO:In	スプレー：4	502	6×10^{-3}	6×10^{19}	1	85
ZnO:F	スプレー：5	700	6.8×10^{-2}	−	−	＜80
ZnO:Al	PLD：1	300	1.4×10^{-4}	1.5×10^{21}	30	90
ZnO:Al	PLD：2	300	9.0×10^{-4}	5.8×10^{20}	12	90
ZnO:Ga	PLD：3	300	3.6×10^{-4}	8.7×10^{20}	18	85
ZnO:Ga	PLD：4	200	2.1×10^{-4}	1×10^{21}	25	90
ZnO	無電界めっき：1	225	2.5×10^{-3}	2.4×10^{20}	10	80
ZnO:Al	無電界めっき：1	225	2.1×10^{-4}	1.8×10^{21}	17	88
ZnO:Al	ゾルゲル	450	7×10^{-4}	6×10^{20}	10	90
ZnO	ディップコート	500	2×10^{-2}	−	−	90
ZnO	反応蒸着	−	8×10^{-4}	−	−	88
ZnO:Ga ＊1	RPD：1	200	2.7×10^{-4}	9.2×10^{20}	24.7	90
ZnO:Ga ＊2	RPD：2	200	5.4×10^{-4}	4.9×10^{-19}	23.7	90

＊　1, 1m 角の基板に製膜下ときのもの

＊　2, 10 cm 角の基板に酸素流量 15 ccm で製膜したときのもの

＊　dcMS：DC マグネトロンスパッタ法

＊　rfMS：rf マグネトロンスパッタ法

＊　rfMRS：rf マグネトロン反応性スパッタ法

＊　RPD：反応性プラズマ蒸着法

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術 p139」より作成[3)]

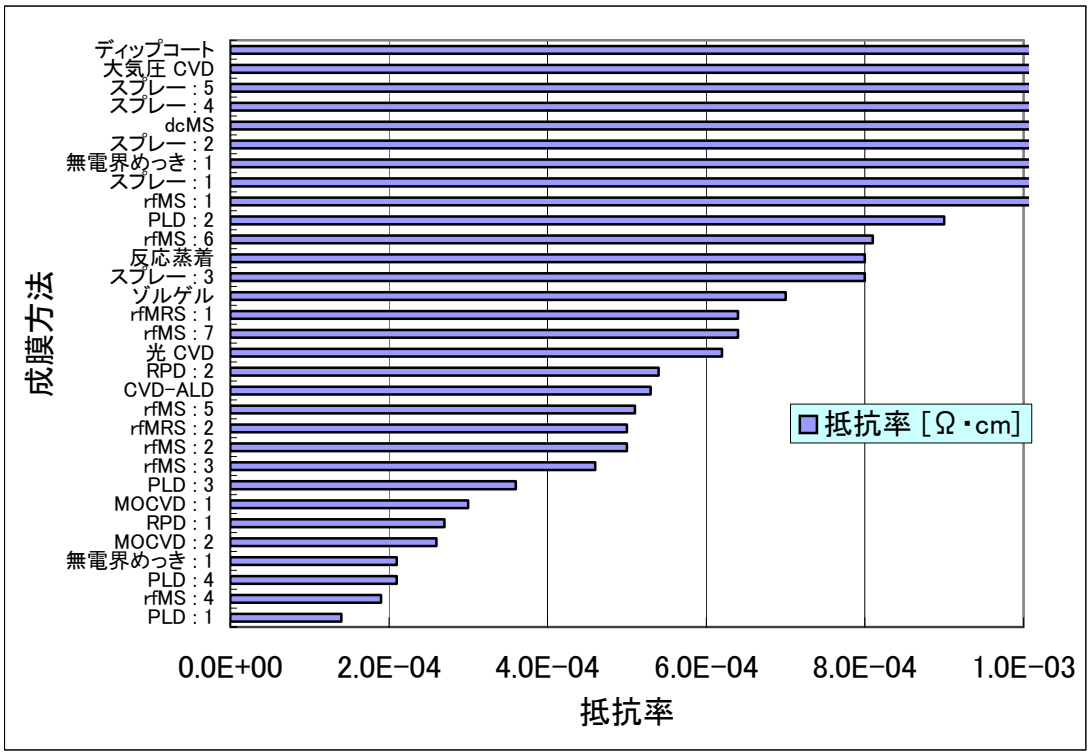


図 3.12： 製膜方法別に抵抗率を表したグラフ

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p139」に基づき作成[3)]

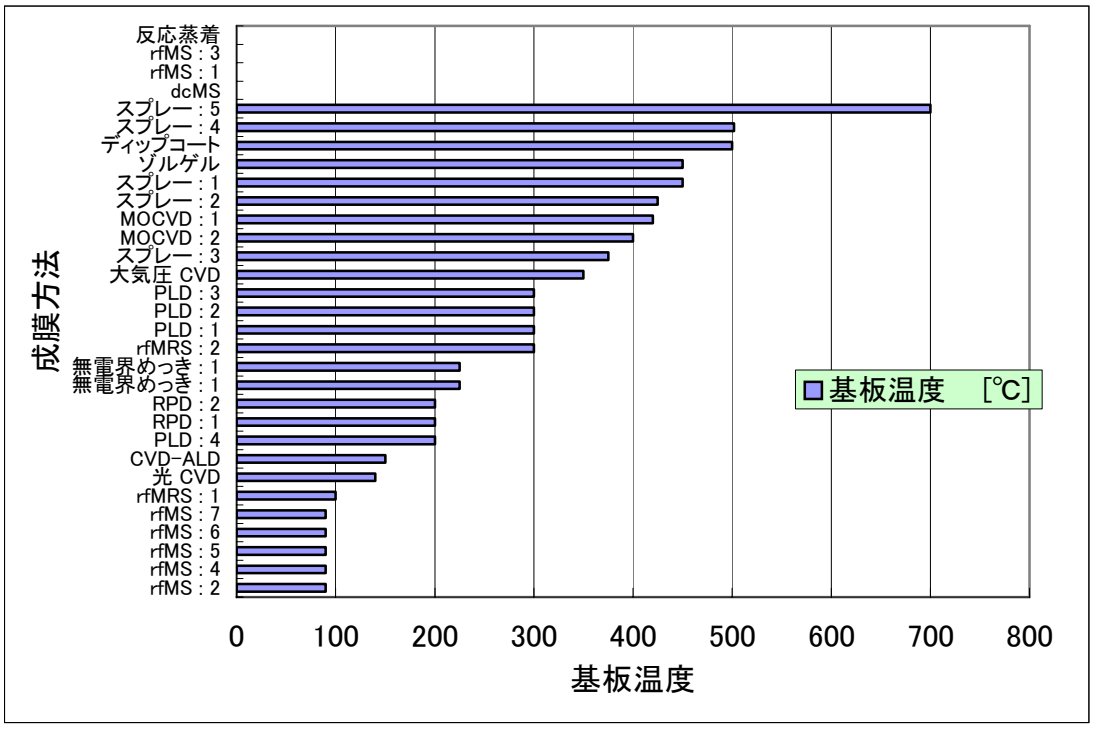


図 3.13： 製膜方法別に基板温度を表したグラフ

「日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術　p139」に基づき作成[3)]

3.6　製膜方法と基板温度

3.6.1　薄膜形製における基板

一般に薄膜は基板の上に形成され、形成される薄膜の結晶構造は、材料やプロセスによって、結晶質（単結晶、多結晶）や非晶質に制御される。薄膜形成の中で、単結晶基板上に単結晶薄膜を形成する技術をエピタキシャル技術といい、基板と薄膜材料が同一の場合をホモエピタキシャル技術、異種の場合をヘテロエピタキシャル技術という。(3) p 68 現在、最も使われている基板は Corning # 7059 などのガラス基板である。ディスプレイ用として用いるためには、厚さ 0.7 mm ほどの薄く均一なガラス基板が必要であり、近年ディスプレイの大型化に伴いガラス基板も大型のものが必要となっている。しかし、大型化することでガラス基板が高くなり結果として大型ディスプレイの高額化につながっている。そこで、ガラス基板に代わりプラスチック系の基板を用いて、その上に薄膜を形成することが考えられている。表 3.2 からも分かるようにプラスチック系の材料の融点は 200 ℃ 前後となっている。そのため、200 ℃ 前後の基板温度で製膜可能な製膜方法がこれからは必要となるといえる。

基板材料	格子定数	密度 (g/cc)	融点 (℃)	熱膨張係数 (10^{-7}/℃)
SUS 304	−	8.0	～1454	173
SUS 316	−	8.0	～1371	160
Al	4.0493	2.70	660.1	224
Si	5.431	2.33	1414	26
GaAs	5.654	5.32	1238	57
	a = 3.081			
6H−SiC	c = 15.117			
ダイヤモンド	3.56	3.51	3823	
	a = 4.763	3.97	2053	45
サファイア	c = 13.003			
MgO	4.203	3.65	2800	138
石英ガラス(SiO_2)	−	2.20*	1000**	5.5
Corning # 7059	−	2.76*	593**	47
ホウケイ酸ガラス(BLC)	−	2.41*	527**	52
ソーダライムガラス(AS)	−	2.49*	511**	85
ポリイミド(PI)	−	1.42*	70	～500
ポリメチルメタクリレート(PMMA)	−	～1.19*	200	～740
ポリスチレン(PS)	−	～1.06*	230	～800
ポリカーボネート(PC)	−	1.20*	246	～500
ポリエチレンテレフタレート(PET)	−	～1.41*	～260	～270

* 比重,　** 歪点

表 3.2：各種基板材料と性質

「平尾　孝、吉田哲久、早川　茂：薄膜技術の新潮流 p81」より作成[13)]

3.6.2　基板温度

4.1.1 節で述べた低抵抗率の薄膜作成方法の内、ディスプレイとして実用性のない PLD を除いた製膜方法について製膜時の基板温度をみる。RPD は 200℃、MOCVD は 400℃無電解めっきは 225℃、rfMS は 90℃である。MOCVD はプラスチック系基板への製膜は基板温度が 400 ℃ と高温なため不可能である。基板温度を高くするというのはそれだけエネルギーを消費することになり、現在『省エネ』が叫ばれている世の中には合わない。この 2 点から MOCVD は主流となる製膜方法ではないといえる。無電解めっきは金属イオンを含む水溶液から金属を析出させる方法で多くの工程を経るために製膜に時間かかるという問題がある。そのため量産を目的とした ZnO 透明導電膜の製膜方法としては向かないと言える。rfMS はスパッタリング法で基板が加熱する原因であった電子をターゲット裏面に平行な漏洩磁界を発生させそのほとんどを捕獲しプラズマのイオン化に用いることができるために、低温での製膜が可能になっている。RPD は基板温度 200℃で製膜速度は rfMS よりも同等またはそれ以上であり、かつ大面積化が可能ということから現在主流である rfMS と比較しても何ら劣る要素はない。

3.6　走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy：SPM）

走査型プローブ顕微鏡とは、先端を尖らせた探針（プローブ）を測定試料の表面上で走査し、表面の微細な領域の情報を得ることが可能な装置である。SPM には、根本的な測定方法の違いから、走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）と原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）の２種類がある。本研究では原子間力顕微鏡を用いた測定を行っている。以下で、走査型トンネル顕微鏡の簡単な説明と、原子間力顕微鏡についてまとめたものを示しておく。

3.7.1　走査型トンネル顕微鏡[16)]

チューリッヒ(スイス)の IBM 研究所で 1981 年に発明された走査型トンネル顕微鏡(STM)は､鋭く尖った金属の探針を､導電性の試料表面に 10Å程度まで近付け測定する(図 3. 14)。この測定では探針と試料との間に起こるトンネル効果を利用し、表面に沿って走査することで表面の像を形成する装置である。探針と試料を近付けた状態で、探針と試料の間に電圧をかけると探針と試料との間に電流（トンネル電流）が流れる。トンネル電流は２つの導電物質間の距離に依存して変化するため、トンネル電流を一定に保つように、すなわち、探針と試料との距離を一定に保つようにフィードバックをかけ走査を行う。これにより、試料表面の凹凸を検出する。この方法では、一般にプローブ側を走査して測定を行う。
上記の説明からも分かるように STM は電流検出による測定方法であるため、導電性の試料

しか測定することができない。そこで、絶縁物質の試料についても測定が行える原子間力顕微鏡（AFM）が開発された。

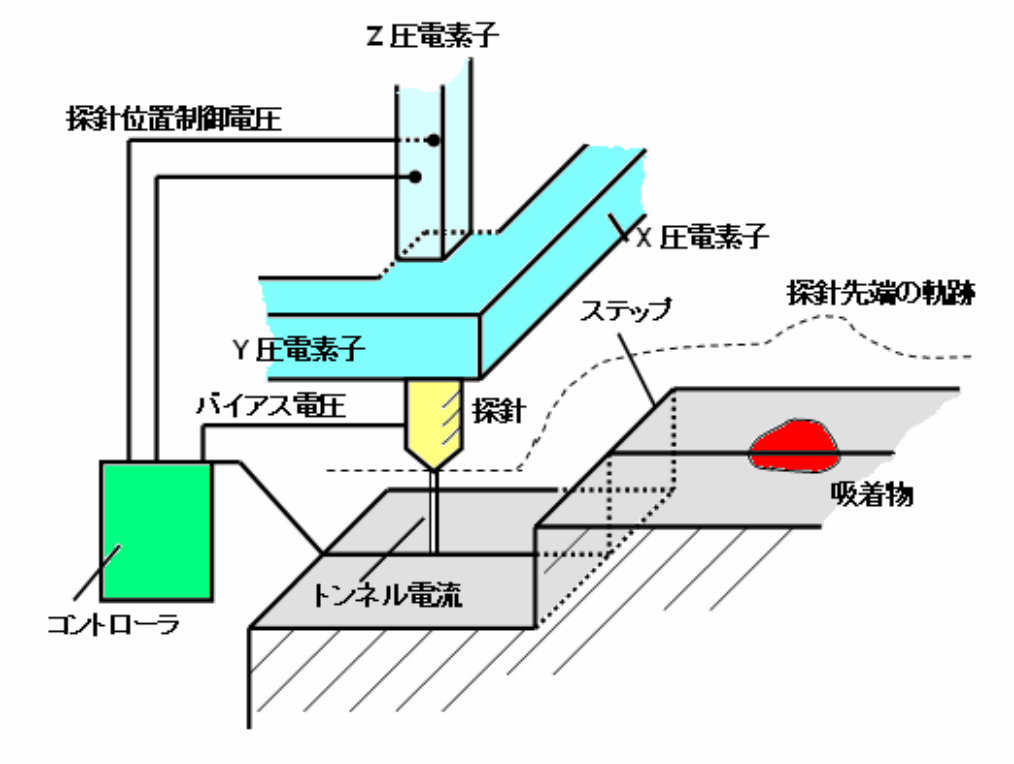


図 3.14：STMの模式図（発明者によるSTM模式図を参考に作成）[16)]

＊ トンネル電流が一定になるように探針の Z 方向位置にフィードバックがかけられ、試料表面のステップを横切って Y 方向に走査されている様子が描かれている。吸着物の上では表面のポテンシャルが異なるためにトンネル電流が変化し探針が変位する様子も示されている。

3.7.2　原子間力顕微鏡[16)]

原子間力顕微鏡（AFM）は、試料表面を探針（プローブ）の付いた小さな“テコ”（カンチレバー：微少な板バネ、cantilever；（図 3.15））を用いて表面の凹凸を検出し、表面に沿って走査することで表面の像を形成する装置である。AFM は STM を元にして絶縁物試料の測定を行うため開発発展した装置である。STM と AFM の大きな違いは、STM は探針と試料との間のトンネル効果による電流を検出していたのに対して、AFM は探針と試料との間に働く原子間力を検出するところである。ある 2 つの原子が存在しているとき、導電性に関わらずその原子間には必ず原子間力が働く、この力を検出するため導電物や絶縁物に関わらず表面の凹凸を検出することが可能である。AFM に用いられるカンチレバーは、

一般に半導体の微細加工技術によって作られた、Si 製や Si3N4 製のものが市販されている。

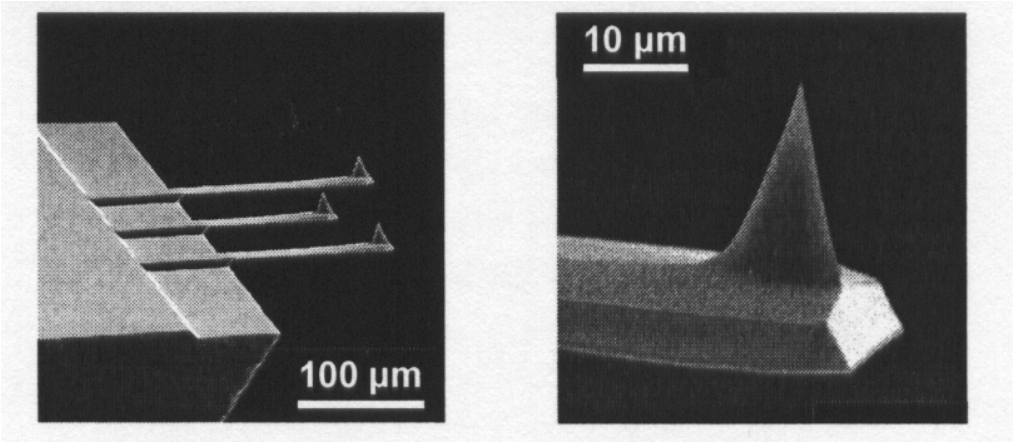


図 3.15：カンチレバー[18)]

3.7.2.1　AFM の測定方式

AFM は探針と試料との原子間力を探針の付いたテコの変位として検出している。このテコの変位の検出方法はいくつかある。STM 方式と光干渉方式、光テコ方式である。以下にそれぞれについて説明する。

3.7.2.1.1　STM方式[19)]

STM 方式の AFM は当初 STM では測定できない絶縁物に対しても測定を行うために考案されたものである（図 3.16)。この方式は、カンチレバーを介して STM として検出する構造になっており、試料と STM 探針との間にカンチレバーを挿入したようなものと考えることもできる。試料表面と探針との間には原子間力が働き、試料表面の高さ方向の凹凸をカンチレバーが検出する。このときのカンチレバーの動きを、カンチレバーの背面（探針の付いていない側）と STM 探針との間に流れるトンネル電流によって検出する。しかし、カンチレバー先端の突起と試料表面との距離は、斥力領域では 2~3Åで、STM 探針とカンチレバー背面とのトンネルギャップは 5~10Åとなる。このためÅの精度で 2 段の位置合わせが必要となり、調整が非常に困難な装置となっている。

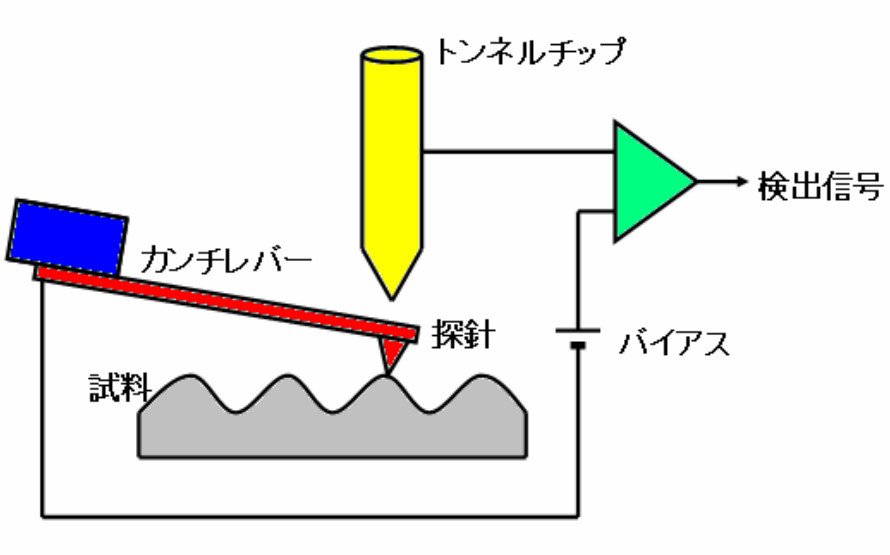


図 3.16：STM方式のAFM装置の構成[19)]

3.7.2.1.2　レーザー干渉方式[19)]

図3.17に示すように光ファイバーの端面をカンチレバーの背面に10μm程度の距離になるように設置し、光ファイバー中に半導体レーザーのレーザー光を伝播させる。このときレーザー光は単一モードの光を用いる。光ファイバー中を伝播してきたレーザー光は一部が光ファイバーの端面で反射され、残りはカンチレバーの背面で反射され再び光ファイバー中に戻る。ファイバー端面とカンチレバーの背面との距離により反射光に位相差が生じ反射光は干渉を起こす。このときの干渉強度を検出することで試料表面と探針との間の原子間力を検出する。

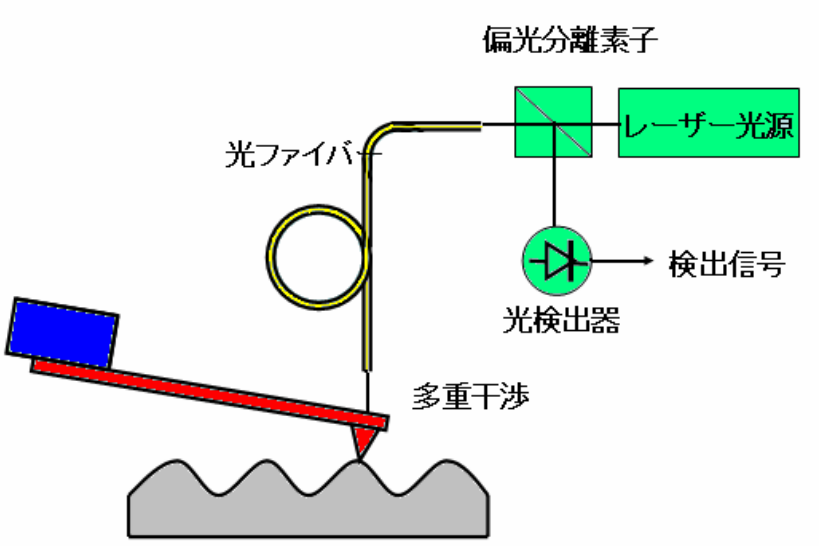


図 3.17：光干渉方式AFMの構成[19)]

3.7.2.1.3　光テコ方式[19)]

光テコ方式は、カンチレバーの背面にレーザー光を照射し、背面で反射させ、反射光をフォトダイオードにより検出する構造になっている（図 3.18)。試料表面にカンチレバーを近接させるとカンチレバーがたわみ、反射するレーザー光の角度が変化する。この変位を検出し表面の高さ方向の情報を得る。高さ方向の検出は２分割のフォトダイオードで検出可能だが、一般にはカンチレバーのねじれとして現れる水平方向の力の検出も可能な４分割フォトダイオードを用いたものが多い。前述した２つの方式に比べて光テコ方式はカンチレバーと検出器系との距離が比較的長く(数 cm)取れるため一般に使いやすく装置も簡便なため、市販されている AFM 装置でよく用いられている方式である。

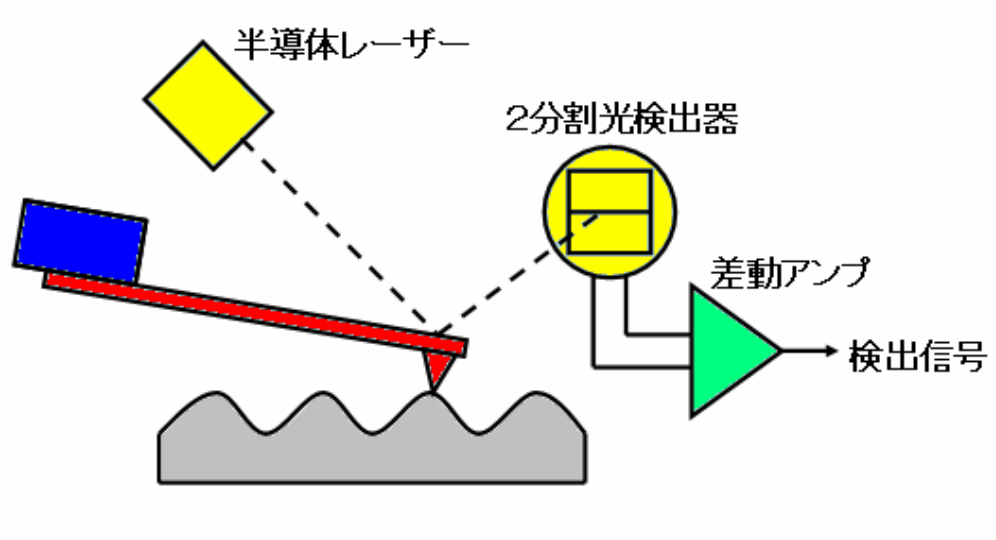


図 3.18 :光テコ方式 AFM の構成
「編集（社）応用物理学会/有機分子・バイオエレクトロニクス分科会：
有機分子のSTM/AFM [19)]」を参考に一部変更

3.7.2.2　AFMの動作領域[19), 20)]

AFM が動作する領域は、表面の極近傍にある斥力領域と、数 nm 程度離れた引力領域の２つに分かれる。探針と試料表面との間には相互作用があり、レナードジョーンズ型のポテンシャルで近似される。近距離では、パウリの排他原理で説明される斥力が働き、遠距離では、ファン・デル・ワールス力による引力が働く。試料を探針に向かって一様な速度で接近させていくと、カンチレバーは徐々に試料方向に傾く（斥力領域)。探針に働く引力勾配がカンチレバーのバネ定数を越える「点 a」（図 3.19）において、カンチレバーは試料近傍「点ｂ」に向かって突然ジャンプし（adhesion)、試料表面に接触する。この点における力の勾配はカンチレバーの弾性定数に等しい。更に近付けていくとカンチレバーは急速に試料とは逆方向に傾いていく（斥力領域)。この状態から試料を離して行くとカンチレバーは急速に再び試料方向に傾き、引力が最大になる地点で最大に傾く。その後まもなく、今度は急激に試料とは逆方向にジャンプする。AFM を引力領域で動作させる場合はこのジャンプの直前で動作させる。実際の実験においては、試料の変位に対して力を測定するため、図 3.20 のような曲線が Force-distance 曲線として観測される。

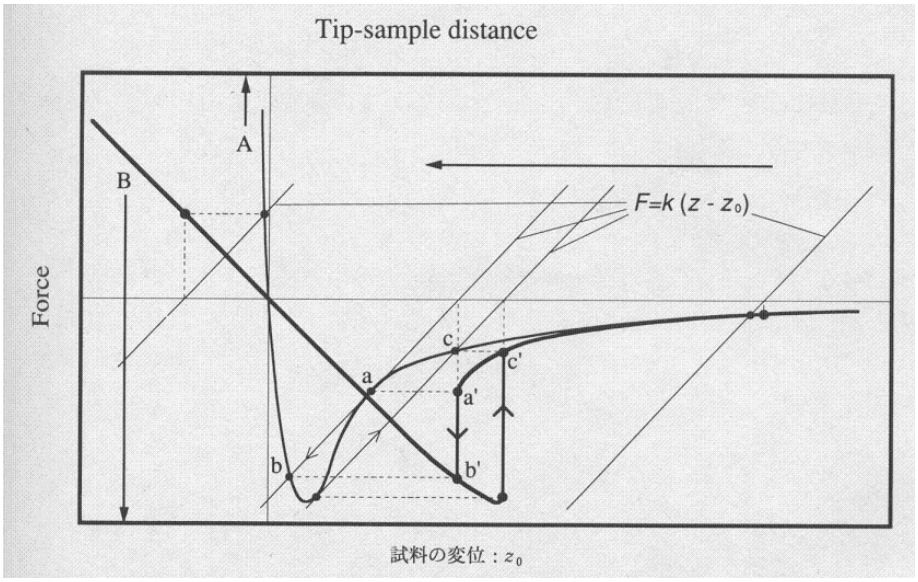
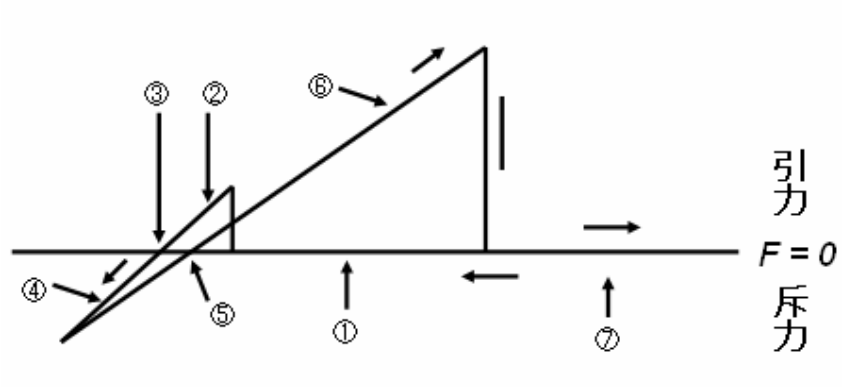
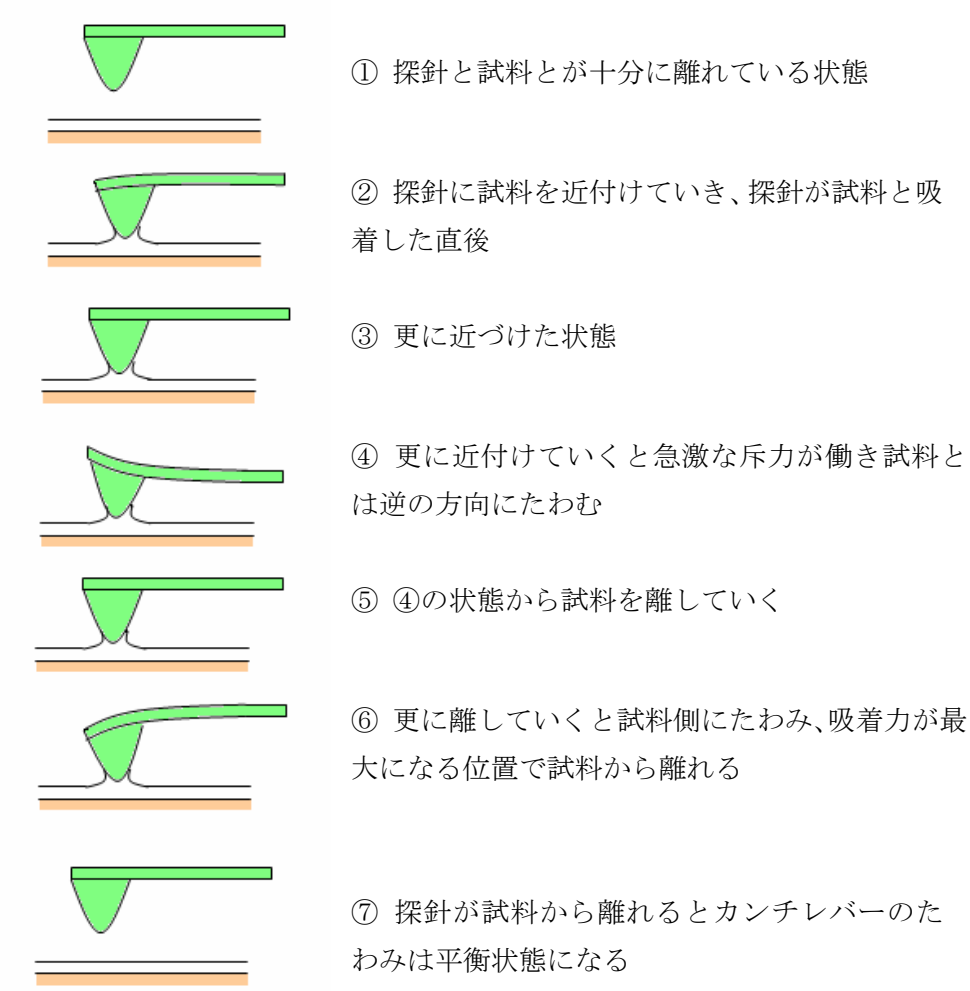


図 3.19：試料表面に接近するときのカンチレバーの動き[19)]

＊　細実線の試料-探針間の Force 曲線 A とバネに働く力（$F = k(z - z)$ ； z_0 は試料の変位）の交点がレバーの傾きの平衡点となる。実際の測定においては試料の変位に対して力を測定するため、太実線で示される Force-disstance 曲線 B が観測される





① 探針と試料とが十分に離れている状態

② 探針に試料を近付けていき、探針が試料と吸着した直後

③ 更に近づけた状態

④ 更に近付けていくと急激な斥力が働き試料とは逆の方向にたわむ

⑤ ④の状態から試料を離していく

⑥ 更に離していくと試料側にたわみ、吸着力が最大になる位置で試料から離れる

⑦ 探針が試料から離れるとカンチレバーのたわみは平衡状態になる

図 3.20 :カンチレバーのフォースカーブと
各状態のときのカンチレバーの様子[20)]

3.7.2.3　測定モード

AFM には、測定方法の違いによりいくつかのモードが存在する。以下に、それぞれのモードについてまとめておく。

3.7.2.3.1　接触モード[16)]

接触モードは、探針を試料表面に接触させながら走査を行い、カンチレバーの変位を検出することで表面の凹凸を測定する方式である。このモードは、表面の極近傍にあたる斥力領域で動作し、カンチレバーの変位から、直接、探針と試料表面との間に働く力を求める。接触モードの原子間力顕微鏡は、探針全体が受けている力が引力だとしても、探針最先端部には数 nN 以上の斥力が作用しているため、探針は試料と強く接触している。試料表面もしくは探針の先端は、この強い斥力によりすでに破壊等のダメージを受けている可能性が高い。このため現在では、接触モードに代わり、探針から試料表面に及ぼす力の影響がきわめて少ないタッピング方式と非接触方式が多用されている。

3.7.2.3.2　タッピングモード[16)]

タッピングモードは、探針を振動させ試料表面に周期的に接触させながら走査を行い、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定する方式である。具体的には、カンチレバーをその機械的共振周波数近傍で十分大きな振幅で強制的に振動させる。探針が試料表面から十分離れている場合、カンチレバーと試料との間に相互作用はなく、カンチレバーの内部摩擦による振動振幅の減衰が起こる。この減衰を外部からのエネルギーで補うことで、一定の振幅で振動させる。探針を試料表面に近づけると、探針が試料表面と周期的に接触することになり、そのときカンチレバーの振動振幅は減少する。図 3.21 に示すようにこの振動振幅の減衰量を実行値（RMS）の減少として測定する。この減衰量（振動振幅）が一定となるようにフィードバックを働かせながら試料を走査することにより、表面形状の画像を得る。このタッピングモードを用いると、探針が試料表面に及ぼす力の多きさが接触モードに比べてきわめて小さくなる。

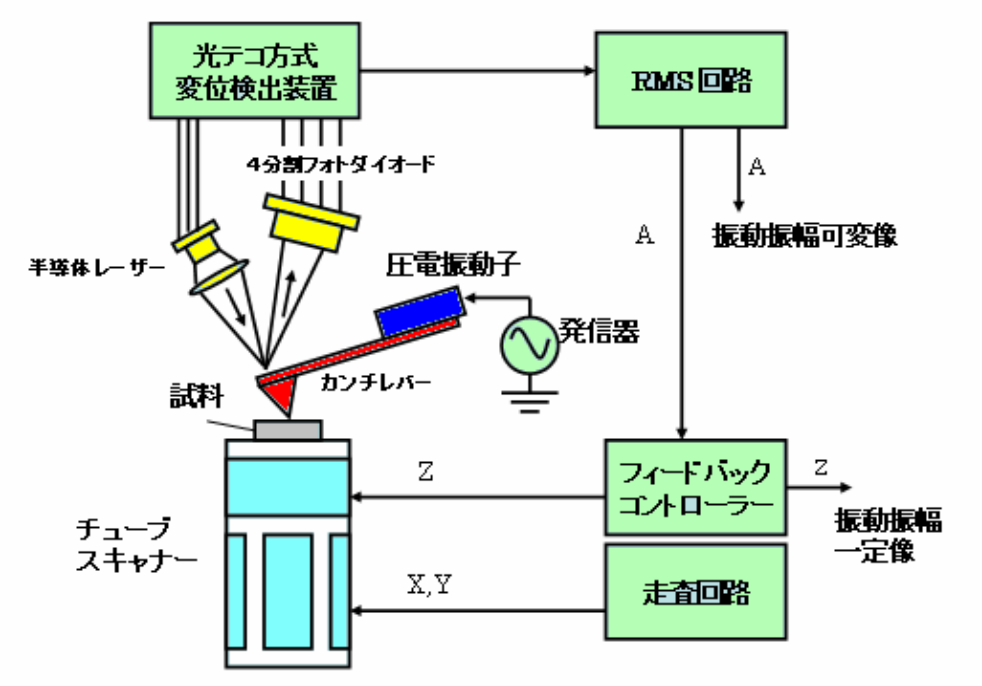


図 3.21 :タッピング方式原子間力顕微鏡の構成[16)]

3.7.2.3.3　非接触モード[16)]

非接触モードは、探針を試料表面に接触させずに走査を行い、カンチレバーの振動周波数の変化から表面形状を測定する方式である。このモードは表面から数 nm 程度はなれた引力領域で動作させる。

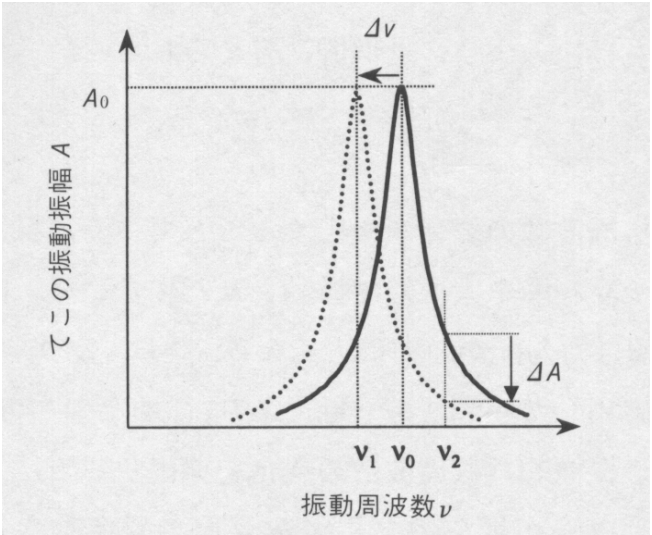


図 3.22： 非接触原子間力顕微鏡による力測定の原理[16)]

図 3.22 の右側の実線で示した曲線は、カンチレバーが試料から十分離れている場合の共振特性である。カンチレバーのバネ定数を k 、カンチレバーの有効質量を m とおくと、その機械的共振周波数 ν_0 は、

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{3.1}$$

となる。試料に探針を接近させると、探針と試料表面との間に働く力勾配により、カンチレバーの実効的なバネ定数が k から $k - \partial F / \partial z$ へと変化する。これにより、図 3.22 の左側の点線で示した曲線のように機械的共振周波数が ν_1 へ変化する。

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k - \dfrac{\partial F}{\partial z}}{m}} \tag{3.2}$$

機械的共振周波数の変化を $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1$ とし、$k \rangle\rangle \partial F / \partial z$ とすれば、探針に働く力勾配の大きさは、

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 2k\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \tag{3.3}$$

のように近似的に与えられる。
これにより、共振周波数の変化を検出することで、探針に働く力勾配を測定可能である。カンチレバーを大振幅で振動させた場合は、時間の積分効果によって、得られる情報は力勾配から力に近くなる。

3.8　　研究方法

ここでは、まず本研究の研究方法について製膜方法と薄膜の測定方法について以下にまとめておく。

3.8.1　製膜方法

本研究での製膜は「EB＋rf イオンプレーティング法」によって行った。図 3.23 に製膜装置の模式図を示す。図中 7 の EB により電子ビームを発生させ、ビームをコイルにより図中 6 の ZnO と Ga との焼結体（ZnO pellet）に照射し、焼結体を昇華する。昇華された粒子は図中 3 の rf コイルにより加速される。製膜時には図中 2 のシャッターを開けて図中 1 のガラス基板に ZnO を堆積させる。製膜室内には図中 8，9 よりそれぞれ酸素ガスとアルゴンガスを導入している。製膜中のガラス基板上の ZnO 薄膜の膜厚測定には水晶振動子を用いている。

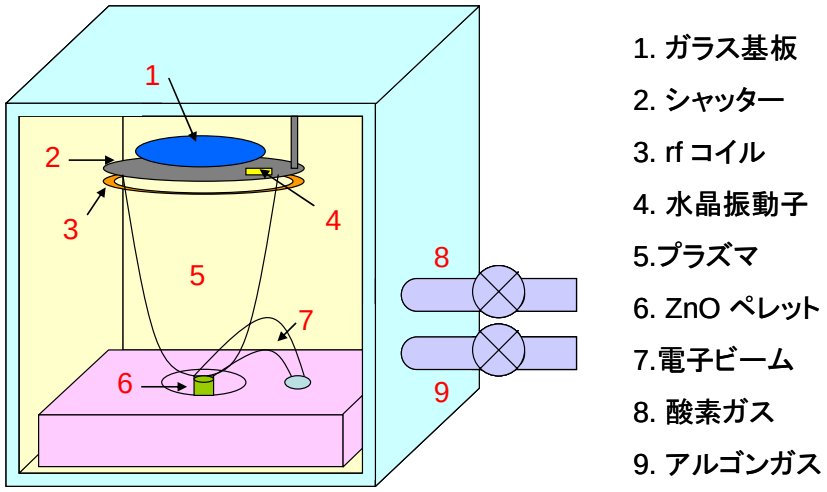


図 3.23：EB＋rf イオンプレーティング法の装置模式図

ここで、大面積化を可能にした反応性プラズマ蒸着法（RPD）と本研究で使用している EB＋rf イオンプレーティング法との違いを明らかにしておく。図 3.24 にそれぞれの方法について簡単な模式図を示す。これら 2 つの製膜方法の大きな違いは、原料の昇華方法にある。反応性プラズマ蒸着法は原料の昇華と昇華粒子のイオン化をともにプラズマガンから発生するアークプラズマにより行う。反応性プラズマ蒸着法は、170 nm/min 程度の速度で

製膜を行うため生産性を考えると商業用に適しているといえる。これに対し EB＋rf イオンプレーティング法では、原料の昇華には電子ビームを用い、昇華粒子のイオン化を rf コイルによって行う。この方法の場合の製膜速度は 10 ~ 16 nm/min と反応性プラズマ蒸着法に比べて 1/10 程度である。EB＋rf イオンプレーティング法を用いて研究を行った理由は、原料の昇華と昇華粒子のイオン化の過程を別にすることで、それぞれを独立に制御することが可能だからである。

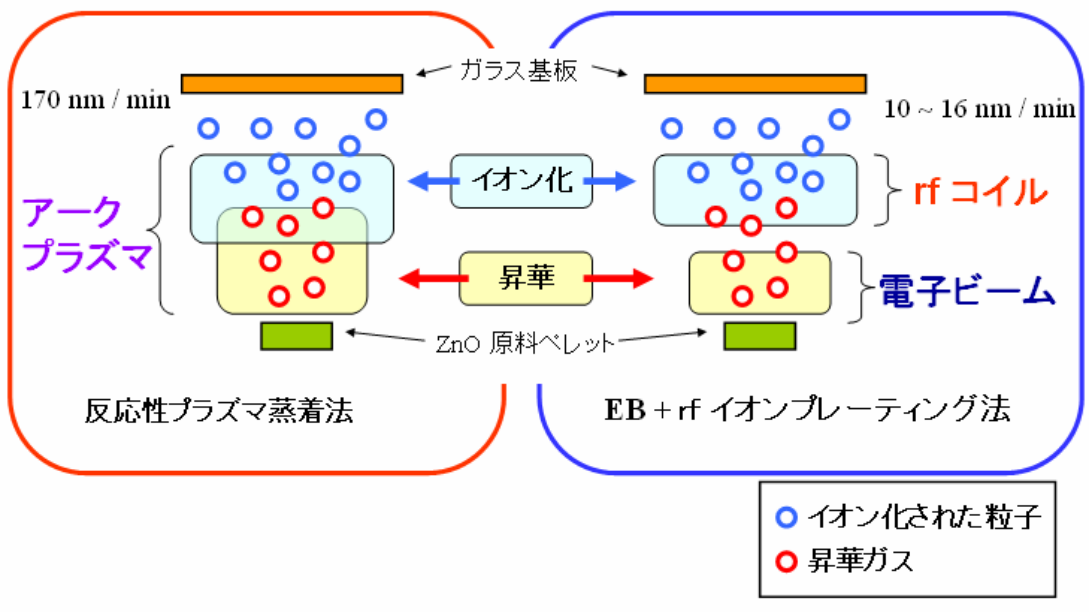


図 3.24：反応性プラズマ蒸着法と EB＋rf イオンプレーティング法

3.8.2　評価方法

以下で、作製した ZnO 薄膜についての評価方法についてそれぞれまとめておく。

3.8.2.1 膜厚測定

膜厚測定には、ULVAC の Alpha-STEP を用いた。この装置は図 3.25 に示すようにピボットを軸にして触針が円弧を描くように移動するピボットスキャン方式である。触針側が移動するため、長距離の測定や直線的な測定が出来ないなどの問題がある。本研究では、ガラス基板の中央と四方に油性マジックで印をつけ、その上に製膜を行っている。製膜終了後、（溶剤）でマジックを消すことでマジックの上に体積した ZnO 膜を除去する。除去後の表面を Alpha-STEP を用いて測定を行った。

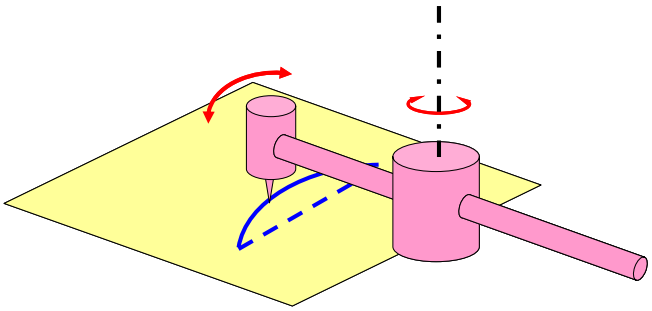


図 3.25： ピボットスキャン方式膜厚測定器の模式図

3.8.2.2　Hall 効果測定

電気的特性の評価には Hall 効果測定を用い、装置は「ACCENT：HL5500PC」を用いた（図 3.26）。この装置は、任意形状の薄膜の測定をするために開発された方法である van der Pauw 法を用いた装置である。しかし、測定電圧間があまり不均衡になると誤差を生じやすいため、誤差の小さい正方形の形状に切り出して測定を行う。実際の測定では、測定試料は 1 cm 角四方の正方形に切り出したものを使用した。本研究で測定を行った試料は低効率が低いため金属電極は蒸着させず、試料の四隅に 4 箇所、探針を直接落として測定を行った。測定温度は室温である。

図 3.26：Hall 効果測定装置
（ACCENT：HL5500PC）

3.8.2.3　AFM 測定

表面形状を測定するために AFM 測定を行った。装置は、半導体レーザーを用いた光テコ方式の原子間力走査顕微鏡である「JEOL：JSPM-4210（高知県工業技術センター内)」を使用した。図 3.27 測定は大気圧中で室温にて行った。

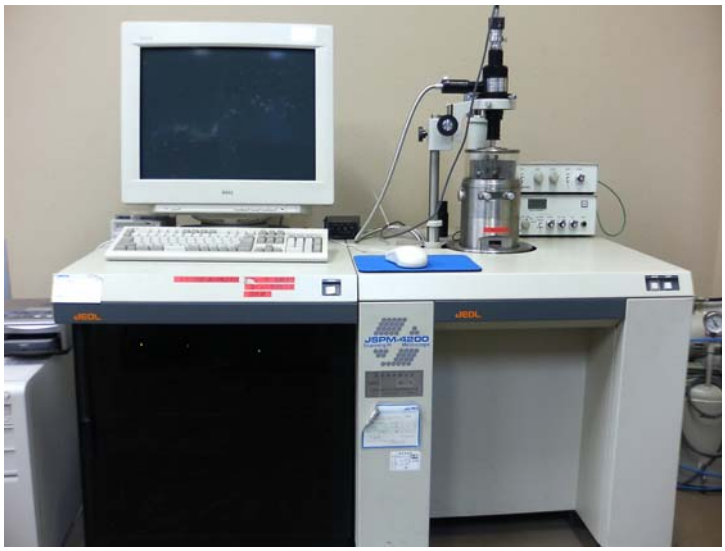


図 3.27：AFM 測定装置
（JEOL：JSPM-4210 [高知県工業技術センター内]）

3.8.2.4　XRD 測定

測定には、「リガク：ATX-G」を使用した。以下に測定手法について簡単に説明する。

3.8.2.4.1　Out of plane 回折測定

Out of plane 回折測定の $2\theta/\theta$ 測定の配置図を図 3.28 に示す。θ は試料表面と入射 X 線とのなす角度で、2θ は入射 X 線と出射 X 線とのなす角度である。$2\theta/\theta$ 測定は、試料を角度 θ 回転させると同時に検出器を角度 2θ 回転させながら試料からの回折強度を測定する測定法である。この測定法は $2\theta-\theta$ 測定と表記したり、カップリングスキャンや対称反射測定などとも呼ばれる。この測定法では、資料中で格子面の法線方向が試料表面の法線と一致する結晶粒のみがブラッグの回折条件（$2d\sin\theta=\lambda$、ここで d は回折にあずかる結晶粒の格子面間隔、λ は X 線の波長を表す。）を満たし、回折に寄与することになる。

θ_1を試料表面と入射X線とがなす角度とし、θ_2を試料表面と出射X線とがなす角度とすると、$2\theta/\theta$測定では$\theta_1=\theta$となり、また、$\theta_2=\theta$となるので、この測定配置を対称反射測定ともいう。$\theta_1\neq\theta_2$となる配置で測定する場合が非対称反射の測定である。

この測定手法では、幾何学的に試料の測定時の配置イメージがしやすく、吸収補正の扱いが簡単である一方で、試料表面に作成された薄膜試料に対しては、ほとんどの入射 X 線が試料内部へと透過するため、観測される信号のほとんどは、下地の基板からの情報になってしまう。

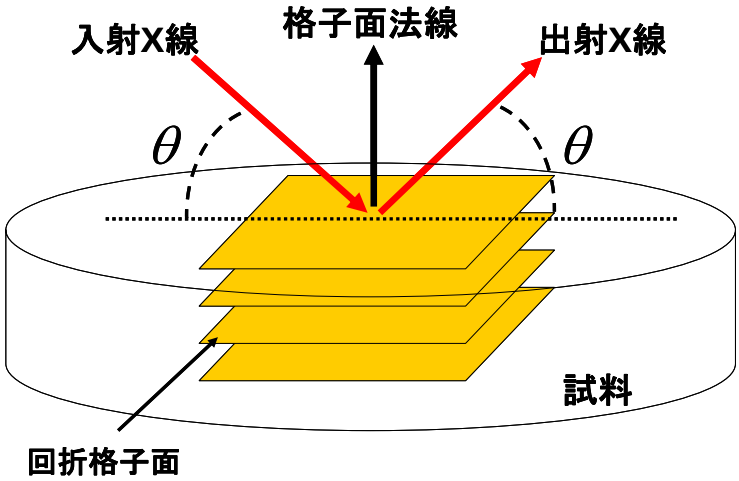


図 3.28：Out of plane 回折測定の$2\theta/\theta$測定の配置図

3.8.2.4.2 In-plane 回折測定

In-plene 回折測定が薄膜の表面・界面を評価するうえで近年特に注目されている。この手法は、図 3.29 に示すように薄膜状試料の表面すれすれにX線を入射し、薄膜内の表面に直交する格子面からの回折を測定する。X 線に対する物質の線吸収系数をμとすると、吸収によって強度が$1/e$になる距離は$1/\mu$で与えられる。X線が物質に入射して、散乱したX線が元に戻って観測される限界の侵入深さは$1/2\mu$となる。次に表面に対し入射X線を角度θで入射させると、試料表面に直交する方向への射影成分は$1/\sin\theta$倍になり、侵入深さは$(1/2\mu)\sin\theta$となる。従って、入射角を小さくすることで、入射X線の侵入領域を試料表面に集中させることができるため、極薄膜の場合でも効率よく表面領域のみを回折に寄与させることが出来る。このため、極めて薄い膜からの回折も検出することが可能である。

また、試料内部で屈折した入射 X 線は屈折の効果により、θより更に小さい角度で試料表面をすれすれに走る様になり、表面に直交する格子面の回折条件を満たす様になる。このため、表面や界面に直交する格子面の回折を観察することが可能である。

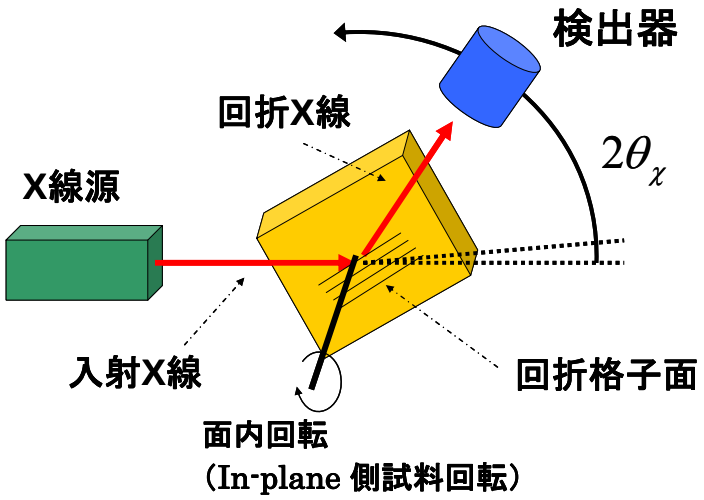


図 3.29：In-plane 回折測定の装置構成図

3.8.3　製膜条件

製膜条件について表（）にしめす。昇華用の原料は ZnO を焼結したもの（ZnO 焼結体ペレット）を使用した。ペレットのサイズはφ35 mm、高さ 20 mm である。基板は無アルカリガラスで、厚さ 0.7 mm のφ4 インチのもの（日本電気硝子 OA-10）を使用した。製膜温度は 200 ℃で行った。温度の測定は事前に基板位置に熱電対を置き予備実験を行うことで確認している。rf コイルのパワーは 20 W に固定して行った。製膜室内は酸素ガスとアルゴンガスを流入させることが出来る構造になっているが、アルゴンガスは流入させず、酸素ガスだけを 0 ~ 50 sccm の範囲で変化させて行った。チャンバーの真空度は製膜前は 10^{-3} Pa 台であるが、実際の製膜時は10^{-1} Pa 台である。

原料	ZnO 焼結体ペレット
基板	無アルカリガラス（日本電気硝子　OA-10） φ4 インチ　厚さ 0.7 [mm]
製膜温度	200 [℃]　(max 400 [℃])
rf パワー	20 [W]　(max 200 [W])
導入ガス	酸素　0 ~ 50 [sccm] アルゴン　0 [sccm]
チャンバー真空度	製膜前　10^{-3} [Pa] 台 製膜中　10^{-1} [Pa] 台

表 3.3：製膜条件

3.8.4　ガラス基板

ここでは、使用したガラス基板について詳しく示す。前述したが、ガラスは無アルカリガラス（日本電気硝子　OA-10）を使用した。サイズは、φ4 インチ、厚さ 0.7 mm である。ガラス基板は、製膜前に前処理として、純水で 10 分、イソプロピルアルコールで 10 分、最後に純水で 10 分、それぞれ超音波洗浄を行っている。次に、図 3.30 にガラス基板の AFM 測定による表面画像を示す。ガラス基板の表面粗さは、Ra = 0.957 nm、RMS = 1.22 nm であった。このガラス基板に直接、ZnO 薄膜を蒸着させるため、ガラス基板直上では、ガラス表面の影響を受けている可能性がある。しかし、現段階では、その影響はほとんど考慮せず研究を行った。

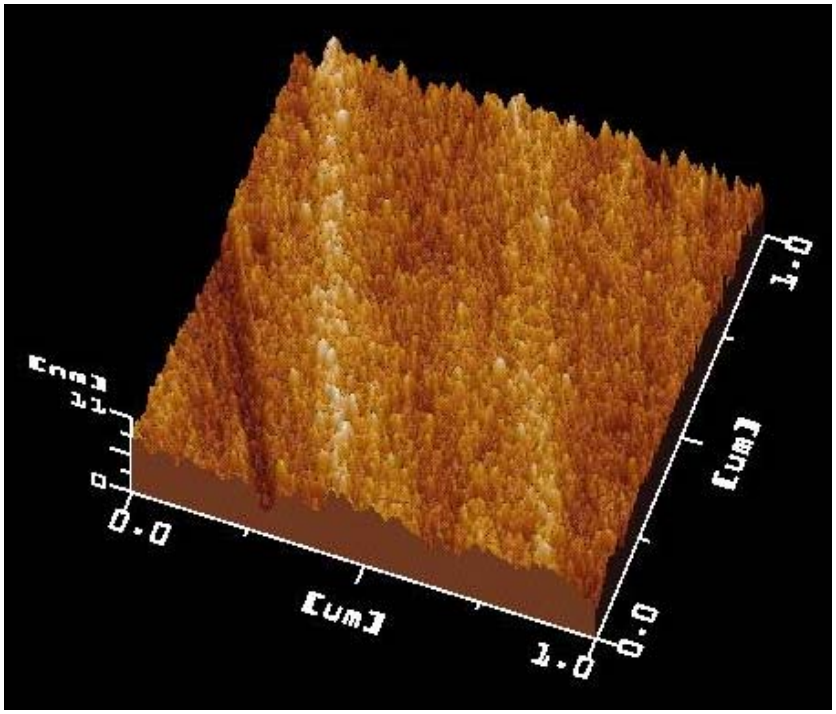


図 3.30：ガラス基板の AFM 測定による表面画像

第４章　研究結果

4.1　無添加酸化亜鉛の酸素流量依存性

亜鉛の酸化還元反応を制御するために製膜室内に酸素ガスを流入させている。この酸素ガスの流量による電気的特性の影響を調べた。膜厚は 25、50、100、200、300 nm の 5 点、酸素流量は 0、5、10、20、30、40、50 sccm の 7 点に絞って行った。膜厚に関しては、狙った膜厚に完全に一致させることは不可能で、それぞれ多少の誤差がある。以下では簡単のためにおおよその値として話を進める。それぞれの試料について Hall 効果測定を行った結果を図 4.1 に示す。各膜厚において酸素流量 5 sccm と 30 sccm の 2 点において抵抗率が最小となることが分かった。膜厚 25 nm を除いた、その他の膜厚の試料においては、酸素流量 5 sccm のときよりも酸素流量 30 sccm のときに、抵抗率が若干小さくなる傾向が得られた。

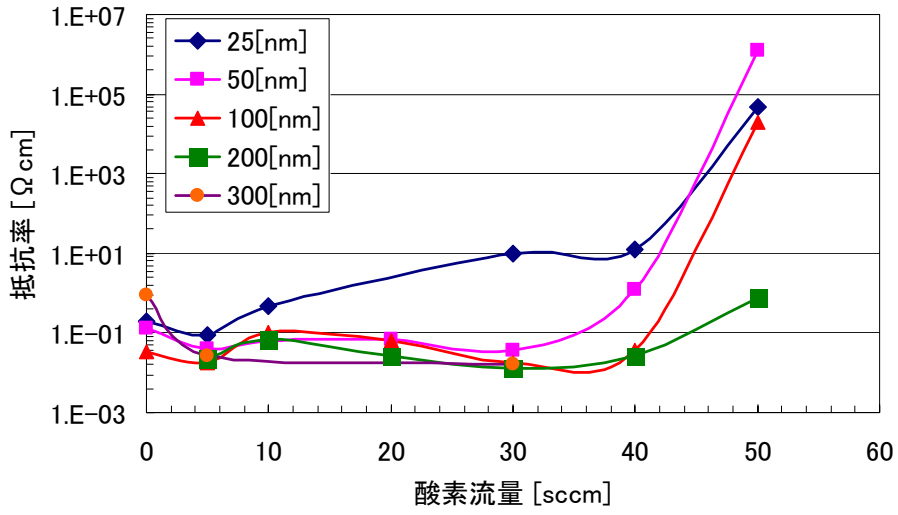


図 4.1：抵抗率の酸素流量依存性（膜厚 5 点、酸素流量 7 点）

4.2 電気的特性の膜厚依存性

4.2.1　膜厚約 300 nm 以下での膜厚依存性

4.1 節の試料について、各膜厚における抵抗率最小の点を抜き出し、膜厚に対する依存性を検討した。膜厚 50、100、200、300 nm の試料については、酸素流量 30 sccm のときの値をとり、膜厚 25 nm の試料については、酸素流量 5 sccm のときの値を用いる。抵抗率、キャリア密度、ホール移動度の膜厚依存性をそれぞれ図 4.2、図 4.3、図 4.4 に示す。抵抗率は、その傾向により二つの領域に分けられる。1 つ目の領域は膜厚約 100 nm 以上の領域で、この領域では抵抗率は膜厚には依存せずほぼ一定となる結果になった。2 つ目の領域は膜厚約 100 nm 以下の領域で、この領域では抵抗率は膜厚が増すにつれて徐々に減少する結果となった。キャリア密度は、膜厚に関係なく $1\times10^{19}\sim2\times10^{19}\,cm^{-3}$ の範囲内でほぼ一定の値になることが分かる。これに対し、ホール移動度は、膜厚約 100 nm 以上でほぼ一定の値をとり、膜厚約 100 nm 以下で膜厚増加とともに増加することが分かる。

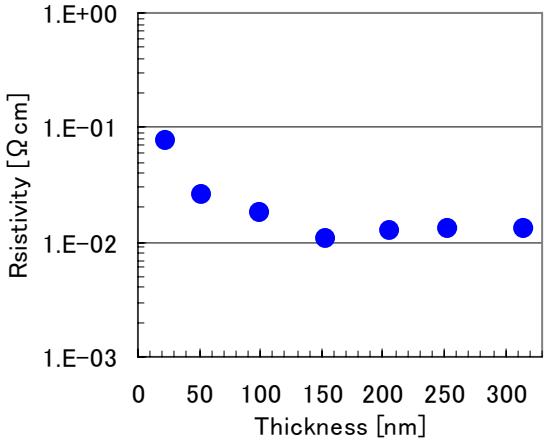


図 4.2： 抵抗率の膜厚依存性

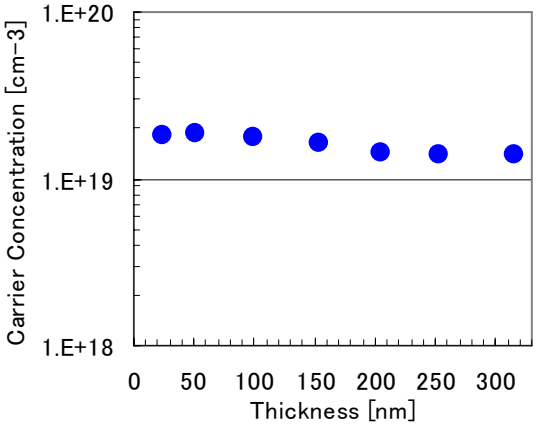


図 4.3：キャリア密度の膜厚依存性

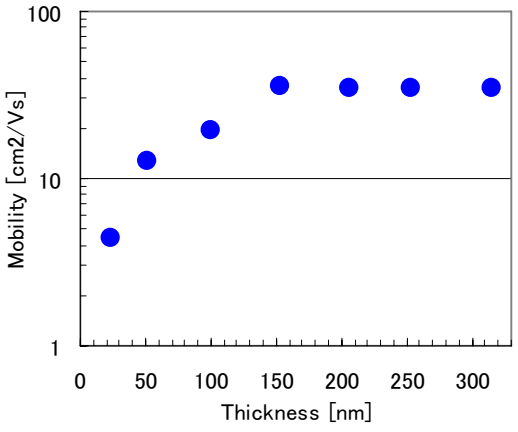


図 4.4：Hall 移動度の膜厚依存性

4.2.2　膜厚約 100 nm 以下での膜厚依存性

4.2.1 節より、膜厚に対して抵抗率が変化している、膜厚 100 nm 付近までの膜厚が薄い領域について、電気的特性の膜厚依存性を詳しく調べた。4.1 節で酸素流量が 5 sccm と 30 sccm のとき抵抗率が最小になるという結果が得られたことから、酸素流量が 5 sccm と 30 sccm の場合の 2 種類の試料を作製した。Hall 効果測定の結果を、図 4.5 に抵抗率の膜厚依存性、図 4.6 に移動度の膜厚依存性、図 4.7 にキャリア密度の膜厚依存性をそれぞれ示す。前述と同様に膜厚が薄い場合でもキャリア密度はほぼ一定となり、また、酸素流量による違いも見られない。。Hall 移動度は、膜が厚くなるに従い増加し、抵抗率も膜が厚くなるに従い減少することが分かる。これら、ホール移動度と抵抗率の増加は膜厚約 40 nm を境に変化の割合が変わる。膜厚約 40 nm までは、膜厚増加とともに急に変化し、膜厚約 40 nm を越えると緩やかに変化することが分かった。

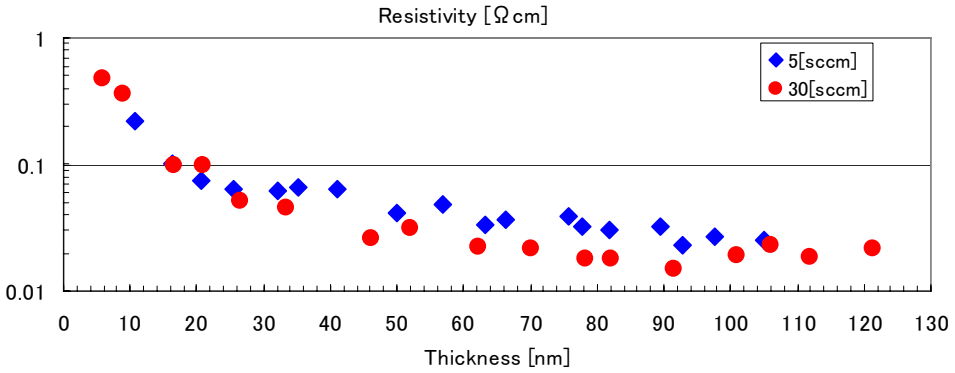


図 4.5： 抵抗率の膜厚依存性

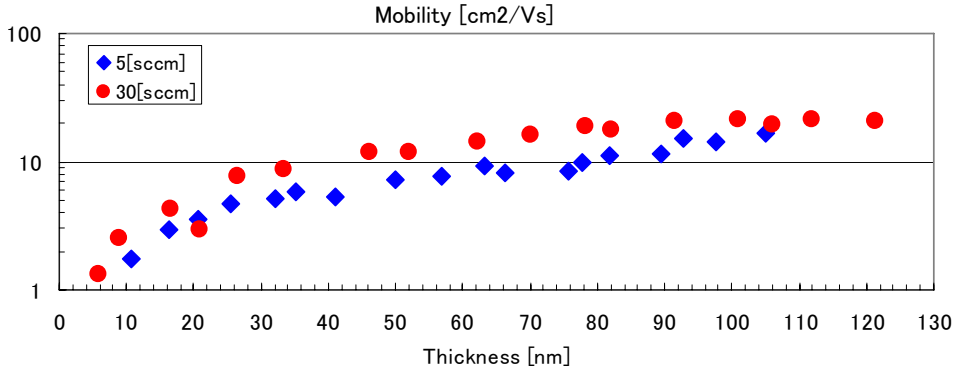


図 4.6： 移動度の膜厚依存性

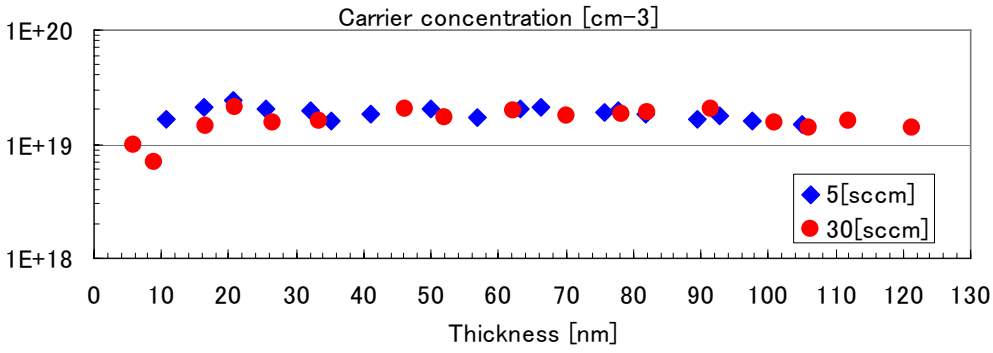


図 4.7： キャリア密度の膜厚依存性

4.2.2　まとめ

4.2.1 節と 4.2.2 節をまとめると、キャリア密度は膜厚に依存せず一定で、酸素流量にも依存しない。移動度は膜が厚くなるに従い増加し、抵抗率は膜が厚くなるに従い減少する。これらの結果から、膜の抵抗率と移動度には相関があり、移動度により抵抗率が決定すると考えられる。また、移動度は膜厚約 100 nm 以下で膜厚増加に伴い増加し、その増加は膜厚が約 40 nm に達するまでは急に増加し、その後緩やかに増加していく傾向にある。

4.3　AFM 測定結果

以下に、AFM 測定の結果による表面形状と表面荒さについて述べ、これらについてまとめる。

4.3.1　AFM 測定による表面形状と表面粗さ

膜厚 10.6、16.3、23、52、75.6、99、316 nm の試料の AFM 測定による表面像を図 4.8 に、各膜厚における表面粗さを表 4.1 に示す。膜厚 10.6、16.3、23、75.6 nm の試料は酸素流量 5 sccm で製膜を行ったもので、膜厚 52、99、316 nm の試料は酸素流量 30 sccm で製膜を行ったものである。膜厚 23 nm の試料は膜厚が薄いものより表面荒さが低くなっているが、これは、膜の個体差による誤差と考える。膜厚が増加するに従い表面に見える凹凸が徐々に大きくなっていくことが分かる。これに伴い表面粗さも徐々に荒くなっていく。この表面の 1 つの凸が結晶子の先端だと考えると、膜厚が厚くなるに従い結晶子も大きくなっていくと言える。4.4.1 節に後述するが、結晶子はガラス基板と垂直方向に c 軸配向して成長していることから、凸 1 つが c 軸方向に成長した結晶子の先端だと考えることが可能である。この AFM 測定の結果から、ガラス基板の直上では微細な結晶子が成長し、続いて膜厚が厚くなるに従い徐々に大きな結晶子が成長していくことが確認できる。

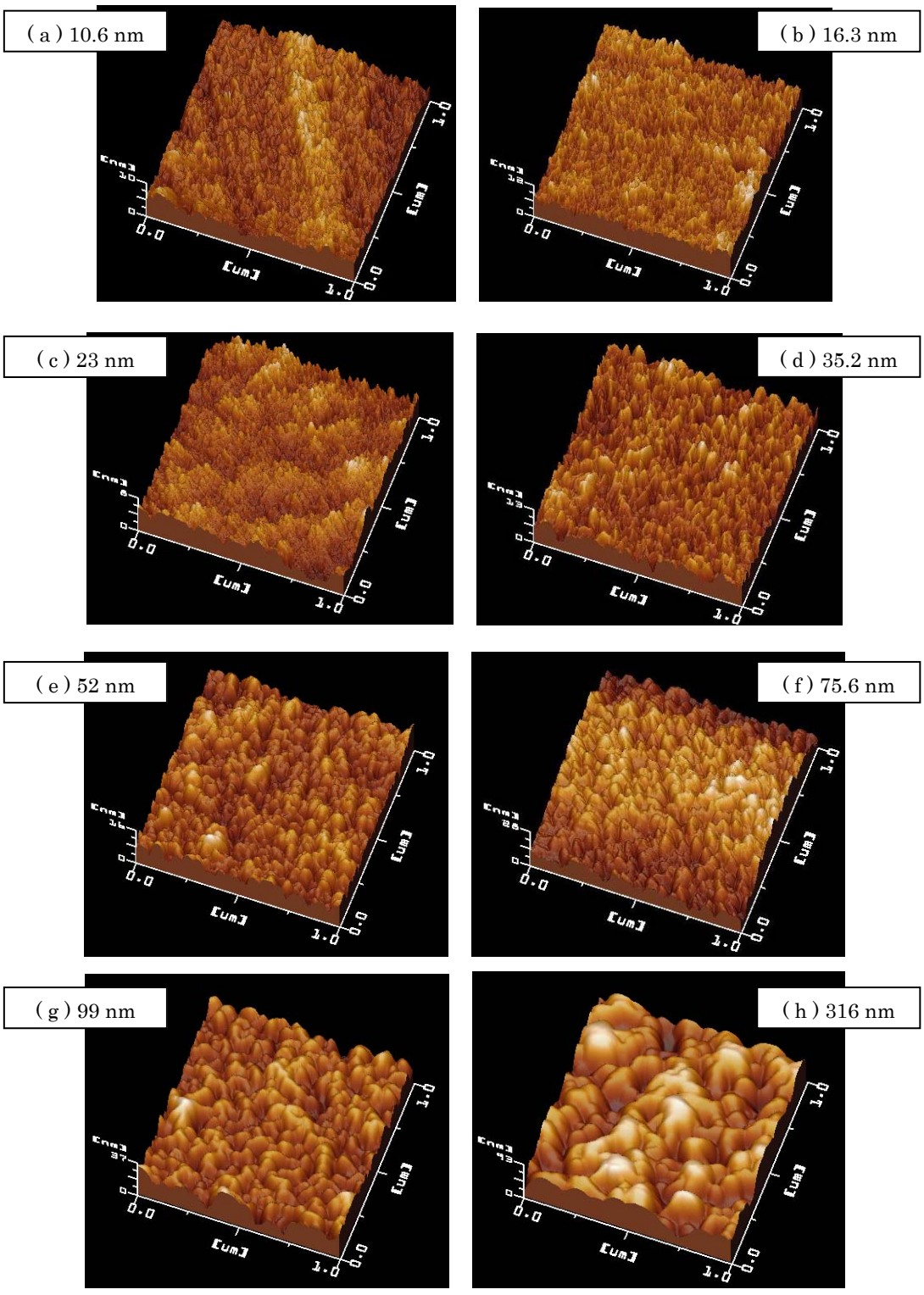


図 4.8 :膜厚 10.6、16.3、23、52、75.6、99、316 nm での AFM 測定像

＊ (a),(b),(c),(d),(f)は酸素流量 5 sccm で製膜

＊ (e),(g),(h)は酸素流量 30 sccm で製膜

膜厚（nm）	Ra（nm）	RMS（nm）
10.6	0.935	1.22
16.3	1.02	1.28
23.3	0.722	0.899
35.2	1.39	1.74
52	1.73	2.17
75.6	2.06	2.06
99	4.20	5.20
316	13.2	16.2

表 4.1： 各膜厚における表面粗さ

4.3.2 まとめ

AFM 測定の表面に現れる結晶の様子から、膜厚が薄いときは結晶子が小さく、膜厚が厚くなるに従い大きな結晶子が成長することが分かる。それに伴い膜厚が厚くなるに従い表面粗さも増加する。結晶子が大きく成長する過程として、膜厚が厚くなるに従い隣り合った微細な結晶子同士が結合し徐々に大きな結晶子へと成長していく場合と、膜厚が厚くなるに従い成長の早い結晶子が成長の遅い結晶子の隙間を埋めながら大きな結晶子へと成長する場合が考えられる。また、その両方か、もしくはそれ以外の成長現象があるのかもしれないが、AFM 測定からは判断することが出来なかった。

4.4 XRD 測定結果

以下に XRD 測定による結果とそのまとめを記す。

4.4.1 多結晶酸化亜鉛薄膜の結晶配向性

図 4.9 に各膜厚における Out of plane 回折測定の結果を示す。各膜厚においてガラス基板上に成長した ZnO の結晶子は c 軸配向が主であることが分かる。図 4.10 のような柱状構造の結晶が成長していると考えられる。基板に用いているガラスが多結晶なため、その上に直接成長している ZnO 結晶はその影響を受けている可能性があり、ガラス基板極近傍では多少乱れている可能性もある。

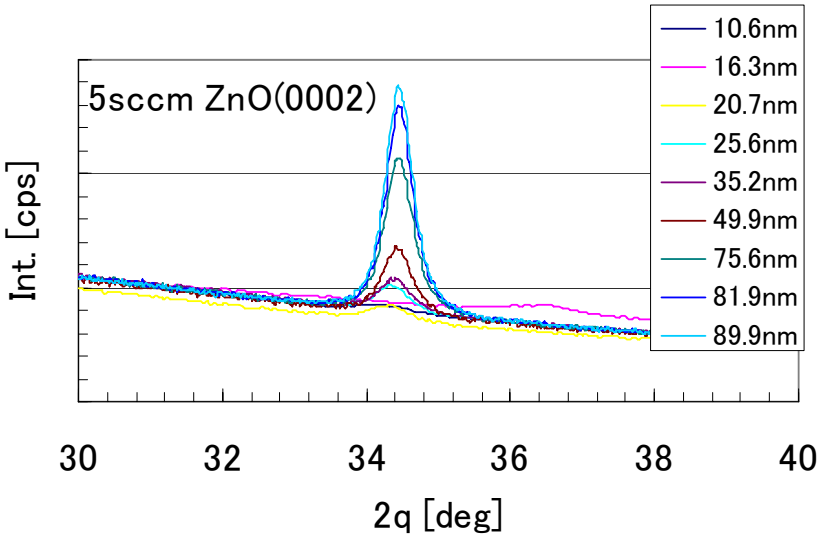


図 4.9：Out of plane 回折測定の結果

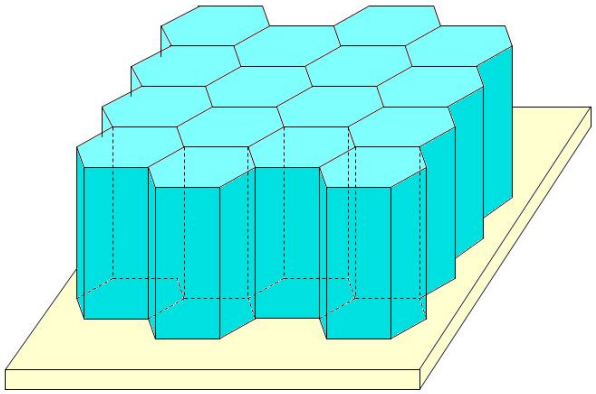


図 4.10： ガラス基板上の ZnO 結晶の柱状構造模式図

4.4.2 格子定数の膜厚依存性

c 軸の格子定数、及び a 軸の格子定数の膜厚依存性をそれぞれ図 4.11 と図 4.12 に示す。これら二つのグラフより、膜厚が薄いときは c 軸の格子定数が長く a 軸の格子定数が短い縦長の結晶構造で、膜厚が厚くなるに従い c 軸の格子定数が短く a 軸の格子定数が長い縦に縮み横に太い結晶構造になることが分かる。図中にはないが、膜厚 200 nm の時の格子定数はそれぞれ、c = 5.203 [Å]、a = 3.254 [Å] であった。ZnO のバルク結晶の格子定数は c = 5.207 [Å]、 a = 3.249 [Å]であるので、膜厚 200 nm 近くでバルク結晶に近い格子定数の結晶となる。膜厚 100 nm 以下では、格子定数の変化は膜厚が約 40 nm に達するまで急に変化し、それ以上では緩やかに変化していくことが分かった。

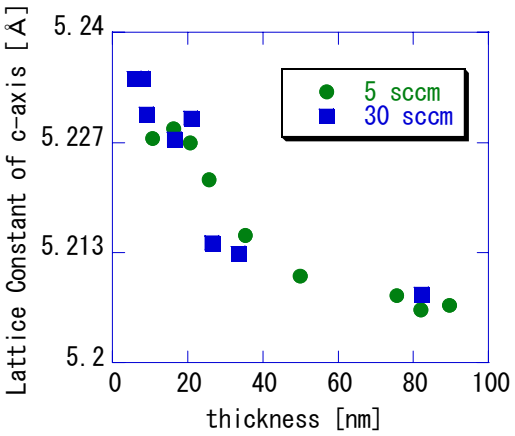


図 4.11：c 軸格子定数の膜厚依存性

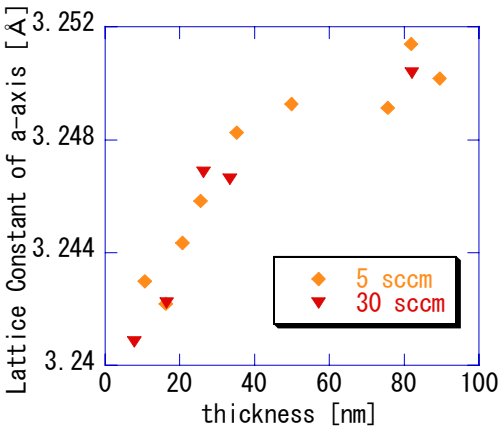


図 4.12：a 軸格子定数の膜厚依存性

4.4.3. 結晶子サイズの膜厚依存性

図 4.13 に In-plane 回折測定の結果より Williamson-Hall 回折により見積もった結晶子サイズの膜厚依存性を示す。4.3 節の AFM 測定の結果では、表面に現れている凹凸が、膜厚が厚くなるとともに大きくなる傾向が得られたが、同様に In-plane 回折測定からも膜厚が厚くなるに従い結晶子サイズが大きくなる傾向が得られた。このことからも、ガラス基板近傍での結晶子サイズは小さく、膜厚が厚くなると大きな結晶子が成長すると考えられる。

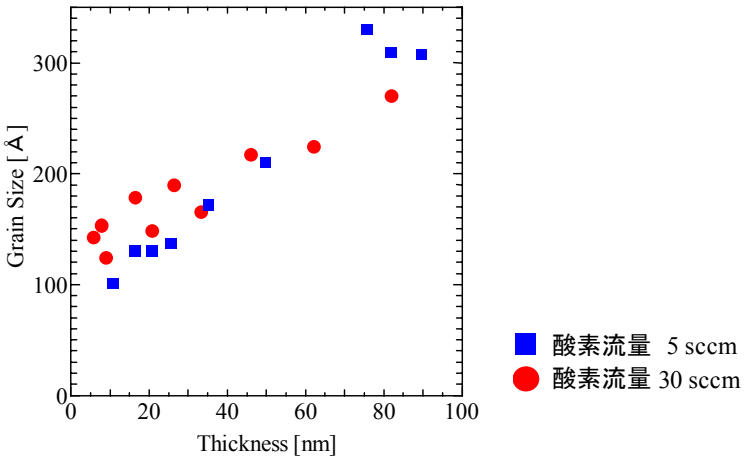


図 4.13：In-plane 回折測定より見積もった結晶子サイズの膜厚依存性

＊誤差：算出サイズの 10 ~ 30%

4.4.4　まとめ

XRD 測定からは次のことが分かった。各膜厚において結晶はガラス基板上に c 軸配向が主な結晶として成長する。格子定数の膜厚依存については、膜厚が薄いときは c 軸の格子定数が長く a 軸の格子定数が短い縦長の結晶構造になり、膜厚が厚くなるに従い c 軸の格子定数が短く a 軸の格子定数が長い縦に縮み横に太い結晶構造になる。結晶子サイズは、膜厚が厚くなるに従い大きくなる傾向がある。

第５章　研究のまとめ

以下に、前述までの測定結果を考慮しまとめ、本研究で明らかになったことについて後述する。

１.

抵抗率の酸素流量依存性では、酸素流量 5 sccm、30 sccm の２点において抵抗率が最小となる。

２.

電気的特性の膜厚依存性

(ア) キャリア密度の膜厚依存性はほとんど見られない。

(イ) 膜厚 0 nm ~ 約 40 nm：移動度は急に高くなり、抵抗率は急に低くなる。

(ウ) 膜厚約 40 nm ~ 約 100 nm：移動度は緩やかに高くなり、抵抗率は緩やかに低くなる。

(エ) 膜厚約 100 nm ~ ：移動度はほぼ一定で、抵抗率も一定になる。

３.

AFM 測定の結果から、表面に現れる結晶の粒径は膜厚が厚くなるに従い徐々に大きくなる。それに伴い、妙面粗さも徐々に荒くなる。

４.

XRD 測定により

(ア) 多結晶 ZnO 薄膜は c 軸配向している。

(イ) 膜厚が厚くなるに従い c 軸の格子定数は短くなり、a 軸の格子定数は長くなる。

① 膜厚 0 ~ 約 40 nm：格子定数は急に変化する

② 膜厚約 40 nm ~ 約 100 nm：格子定数は緩やかに変化する

③ 膜厚約 200 nm：バルク結晶に近い格子定数となる

(ウ) 結晶子サイズは膜厚が厚くなるに従い徐々に大きくなる。

上記の結果より、次のことが言える。抵抗率はキャリア密度に依存せず移動度で決定しており、多結晶 ZnO の場合、膜厚約 100 nm 以下においてその傾向がでる。さらに、膜厚が厚くなるに従い、結晶子サイズが大きくなり、結晶の格子定数も圧縮された状態から徐々にバルク結晶の格子定数へと変化する。これらのことから、多結晶 ZnO 薄膜において膜厚が薄いときは、結晶と結晶との境つまり、粒界により電子が散乱される粒界散乱が主で、

この粒界散乱により移動度が減少し抵抗率が高くなると言える。これにより図 5.1 のようなモデルが成り立つと考えられる。膜厚約 40 nm 以下では、柱状構造の結晶子が小さいために粒界による電子の散乱回数が多くなり移動度が下がる。これにより、抵抗率が高くなる。一方、膜厚約 40 nm 以上では、徐々に大きな柱状の結晶子が成長することにより、粒界による電子の散乱回数が少なくなる。これにより、抵抗率が下がる。また、膜厚が厚い場合、電子は主に、移動度の小さくなる粒径の大きな上層部分を移動していると考える。これらのことから、ガラス基板直上より大きな粒径の結晶を成長させることが出来れば、膜全体の低効率を低くすることが可能であると考えられる。

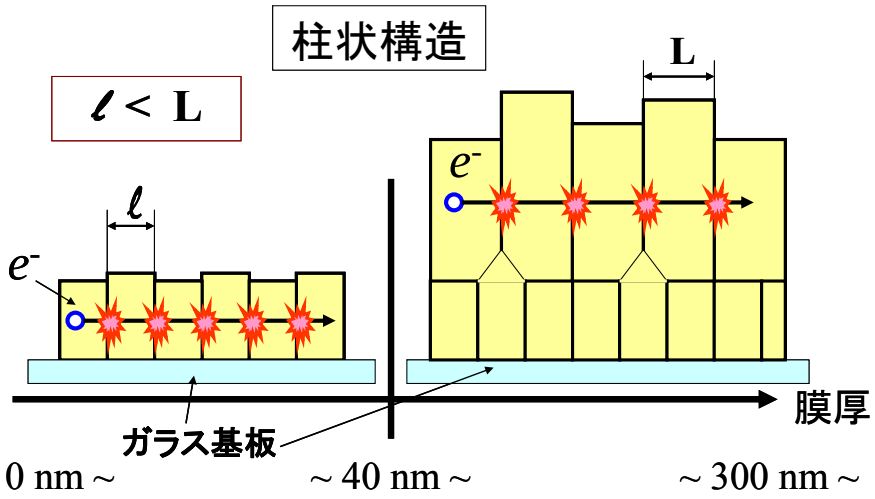


図 5.1 :ガラス基板上の ZnO の成長モデル

参考文献

(1) 城戸淳二：有機 EL のすべて　日本実業出版社
(2)経済産業省産業技術環境局技術調査室：技術調査レポート（技術動向編）第 1 号　ディスプレイ市場の今後について　2002/2/21
http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0002386/1/020221display.pdf
(3) 日本学術振興会　透明酸化物光･電子材料 166 委員会　編：透明導電膜の技術
(4) 2002 年度　博士論文　今真人:反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速成膜に関する研究
(5) 工業レアメタル 1998－2005
(6) 工業レアメタル 2005,108-109
(7) 工業レアメタル '99
(8) 化学工業日報社　発行：化学工業年鑑　1996－2005
(9) 薄膜工学　平成 15 年 3 月 15 日発行、監修・編著者　金原粲・白木靖寛・吉田貞史　編集企画　日本学術振興会薄膜第 131 委員会、発行者　村田誠四郎、発行　丸善株式会社
(10) 反応性スパッタリングによる酸化物薄膜の高速製膜に関する研究　今　真人著　2002 年度　博士論文
(11) スパッタ技術　1992 年　著者　和佐清孝　早川茂、発行者　南條正男、発行　共立出版株式会社
(12) 岩井善弘･和泉志伸　共著、日本債券信用銀行・産業調査部　編：液晶部品･材料ビジネス最前線
(13) 平尾　孝、吉田哲久、早川　茂：薄膜技術の新潮流
(14) 反応性プラズマ蒸着法による酸化亜鉛透明導電膜の製膜とその物性、山本哲也他、機会の研究　第 57 巻、第 11 号、2005、ｐ 1142-1150
(15) 粟井　清、住友重機械工業㈱：液晶表示パネル用透明導電膜の新技術　月刊ディスプレイ 7 月号 (1996)　p106
(16) 表面分析技術選書　ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡
(17) 日本表面科学会　編　「発行者　田村誠四郎」　丸善株式会社
(18) μmasch 社製　カンチレバーの取扱説明書より
(19) 編集（社）応用物理学会/有機分子・バイオエレクトロニクス分科会：
有機分子の STM/AFM、発行者：南條正男、発行：共立出版株式会社
(20) 原子間力顕微鏡のすべて　著者　森田清三、発行人　志村幸雄、発行所　株式会社　工業調査会

付録

研究実績

学会発表

● 第 20 回　PIXE シンポジウム
「ZnO おけるドーパントと混入不純物の解析　−PIXE に望むこと−」

● 2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会　合同セッション K「酸化亜鉛系機能性材料」「プラズマ電子ビーム蒸着法による無添加酸化亜鉛薄膜の Hall 効果測定評価」

○ 2005 年 1 月 28 日　応用電子物性分科会研究例会　主催： 応用物理学会　応用電子物性分科「透明導電膜への応用から見た酸化亜鉛の物性とその現状」

○ 2005 年秋季　第 66 回応用物理学会学術講演会
「プラズマ電子ビーム蒸着法によってガラス基板上に製膜した無添加酸化亜鉛」参考文献

投稿論文

○ S. Kishimoto, T.Yamamoto, Y.Nakagawa, K. Ikeda, H. Makino and T. Yamada, "DEPENDENCE OF ELECTRICAL PROPERTIES OF UNDOPED ZnO THIN FILMS PREPARED BY ELECTRON BEAM DEPOSITION WITH RF PLASMA ON FILM THICKNESS"

○ T. Yamamoto, T. Mitsunaga, M. Osada, K. Ikeda, S. Kishimoto, K.i Awai, H. Makino, T. Yamada, T. Sakemi and S. Shirakata, Superlattices and Microstructures, 38 (2005) pp. 369-376.

解説

○ 山本哲也、池田圭吾、岸本誠一、酒見俊之、栗井清、白方祥、碇哲雄、中田時夫、仁木栄、矢野哲夫、機能材料(FUNCTION & MATERIALS)、9 月号(SEP) (2004) pp.44-54

国際会議

○ E-MRS 2005 Spring Meeting, May 31 - June 3, 2005　SYMPOSIUM G: ZnO and related materials

謝辞

まず、指導教員および主査を勤めて下さった山本哲也教授に感謝を申し上げます。学部生からの 3 年間、ご迷惑やご心配をかけたこともありましたが、熱心に御指導御鞭撻いただきました結果この論文を書き上げることが出来ました。本当にありがとうございました。

この修士論文の審査にあたり、成沢忠教授には副指導教員および副査を、河東田隆教授には副査をそれぞれ勤めて頂いたことに深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、岸本誠一助教授、牧野久雄助教授、山田高寛助手にはいろいろと御指導、御助言を頂き誠に感謝いたしております。

修士課程での勉学において、電子・光システム工学コースの諸先生方に御指導いただいたことに感謝いたします。

AFM 測定の装置使用に当たり、高知県工業技術センターの南典明様には、急に測定が必要になった場合などお忙しいにもかかわらず気を使っていただいたりと大変お世話になり、誠に感謝いたしております。

JEOL の中本　圭一様には、AFM 測定についていろいろと御教授いただきましたことをここに感謝いたします。

愛媛大学電気電子工学科の白方祥助教授には、私が白方祥助教授の研究室までお邪魔させていただき研究に関連したノウハウの御指導をしてくださったことに感謝いたします。

高知県地域結集型共同研究事業（JST)、経済産業省地域新生コンソーシアムの方々にもそれぞれお礼を申し上げます。

学部・大学院と 6 年にわたりお世話になりました電子・光システム工学科・工学コースの秘書である安岡文子さん、中山愛さんにはいろいろとお世話になり、誠に感謝しております。

マテリアルデザインセンター秘書である西川麻衣子さんには、出張から諸事にわたりいろいろとお世話になり誠に感謝いたしております。

この 1 年間勉学をともにしてきた後輩の有光徹紘さん、森實敏之さんにも思い出を作っていただいたことに感謝します。また、同期の同コース友人達にもお礼を申し上げます。

至らない私を大学院修士課程終了まで、母子家庭でありながら支えてくださった母に心から感謝いたします。

最後に、大学院での生活において関わった全ての方々に改めて御礼を申し上げます。